LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

THÉORIE DES GAZ. IV. — CALCUL DU DEGRÉ DE GÉMINATION ET DE LA CHALEUR D'ASSOCIATION

Par J. DUCLAUX.

Sommaire. — On peut fonder la théorie des gaz sur l'hypothèse d'une association des molécules, les actions à distance ne jouant aucun rôle. Aux pressions faibles, on n'a à considérer que des molécules doubles, en équilibre chimique avec les molécules simples. Les résultats expérimentaux (H_2, O_2, N_2) permettent de calculer les constantes de cet équilibre. La formule de Van't Hoff donne la chaleur d'association; elle est proportionnelle à la température absolue. Cette loi très simple de proportionnalité, admise *a priori*, permet de retrouver très exactement, dans des limites étendues de température, les variations du facteur a de pression interne de Van der Waals et en donne l'interprétation. Les calculs donnent en même temps le covolume et le degré de gémination, qui est une fonction rapidement décroissante de la température. Sous la pression atmosphérique à 0°, le rapport du nombre de molécules géminées au nombre total est 0,0039 pour l'azote; 0,00048 pour l'hydrogène; 0,0045 pour l'oxygène.

1. La théorie des gaz de Van der Waals est fondée sur l'hypothèse d'actions s'exerçant à distance entre les molécules. On peut se représenter l'état d'un gaz d'une autre manière, en remplaçant l'hypothèse de l'action à distance par celle de l'association des molécules simples en molécules complexes. Dans la théorie de Van der Waals, la différence entre la compressibilité du gaz réel et celle du gaz parfait est due à l'influence du covolume et à celle des attractions; dans la nouvelle théorie elle est due à l'action du covolume et à celle de l'association ou *gémination* des molécules. Dans de précédents Mémoires [13] j'ai donné les premiers résultats de l'application de cette théorie et montré son accord avec l'expérience. Dans celui-ci, nous aboutirons à un nouvel accord en étudiant quantitativement l'association des molécules et en déduisant les constantes d'équilibre chimique.

Comme précédemment, nous admettrons que sous des pressions moyennes et à une certaine distance du point critique, le seul phénomène à considérer est la formation de molécules doubles aux dépens des molécules simples. Sous des pressions plus fortes il se forme des molécules de plus en plus complexes jusqu'à ce qu'une phase liquide apparaisse.

2. **Bases du calcul.** — Nous admettons sans modification la notion de covolume, telle qu'elle figure dans l'équation d'état de Van der Waals. On sait que, dans cette équation, les soi-disant constantes a et b sont, en réalité, fonction de la température. Le covolume en particulier n'est pas fixe, ce qui complique son interprétation. Mais à toute température il existe des valeurs de a et de b qui rendent parfaitement compte de l'expérience, tant qu'on n'est pas trop près de la liquéfaction. Par exemple, pour l'azote à — 121°19, entre 26 et 44 atm les différences entre les valeurs de pv calculées par la formule de Van der Waals ($a = 0{,}002747$, $b = 0{,}00190$) et les valeurs expérimentales, ne sont pas supérieures aux erreurs expérimentales, alors que dans cet intervalle le covolume représente de 11 à 30 pour 100 du volume total et le terme en $\frac{a}{V^2}$ de 22 à 70 pour 100 de la pression p. Ce n'est que pour des condensations plus fortes (sous 54 atm) que la formule s'écarte de l'expérience. Cet accord donne une base solide à la notion de covolume, et permet de la faire intervenir dans les raisonnements, même si son interprétation n'est pas aussi simple qu'on l'avait cru tout d'abord.

3. Soit N le nombre d'Avogadro, ou nombre des molécules dans la molécule-gramme. Si $2n$ de ces molécules s'unissent pour former n molécules doubles, le nombre total des molécules indépendantes cinétiquement actives devient $N—n$; et comme nous négligeons les actions à distance, nous pouvons écrire l'équation d'état sous la forme

$$p(v-b)=\frac{N-n}{N}RT,$$

d'où

$$\frac{n}{N}=\frac{RT-p(v-b)}{RT}.$$

Ainsi, pour calculer le nombre de molécules doubles (que nous appellerons dorénavant le *degré de gémination*), nous devons d'abord connaître le covolume. Ce raisonnement admet qu'il ne change pas par suite de l'association des molécules, ce qui n'est pas tout à fait exact; aussi n'obtiendrons-nous qu'une première approximation. Il n'est pas possible actuellement de faire mieux.

Nous emploierons partout les unités Amagat : la masse du gaz est telle que, à 0° sous 1 atm, le volume soit 1 l. Les pressions seront toujours données en atmosphères.

Azote.

4. La compressibilité de l'azote entre les températures de 20° et —146° a été déterminée par Kamerlingh Onnes et Van Urk [1]. Pour les pressions faibles et moyennes, il est toujours possible de représenter les nombres expérimentaux par une équation de Van der Waals en prenant pour a et b des valeurs convenables. Le calcul se fait par approximations successives : on essaie diverses valeurs de b, pour chacune on calcule les valeurs correspondantes de a pour chaque pression, et l'on admet comme valeur définitive de b celle pour laquelle a ne varie pas systématiquement avec la pression. Soit par exemple la température de —102°,25 : la marche du calcul est donnée, à titre d'exemple, par le Tableau I.

TABLEAU I. — *Détermination des valeurs de a et de b pour l'azote à —102°,25.*

b.	PRESSIONS.									
	28,54.	29,85.	31,61.	33,68.	36,00.	38,73.	41,30.	45,29.	49,71.	54,68.
	Valeurs de $10^6 a$.									
0,0016	2426	2425	2420	2414	2414	2406	2410	2409	2401	2396
0,0017	2501	2499	2496	2491	2493	2487	2493	2494	2490	2490
0,0018	2576	2576	2573	2570	2573	2569	2577	2581	2581	2586
0,0019	2652	2654	2652	2655	2654	2653	2663	2671	2675	2684

Si, dans ce Tableau, nous calculons pour chaque valeur de b la moyenne M_1 des valeurs de a pour les cinq pressions les plus faibles et la moyenne M_2 pour les cinq plus fortes, nous obtenons :

	M_1.	M_2.	Différence.
Pour b 0,0016.......	2419,8	2404,4	+15,4
» 0,0017.......	2496,0	2490,8	+ 5,2
» 0,0018.......	2573,6	2578,8	— 5,2
» 0,0019.......	2653,4	2669,2	—15,8

Ainsi la représentation de l'expérience est la meilleure pour $b=0{,}00175$ et $a=0{,}002535$. Mais, malgré les apparences, la précision obtenue est médiocre. L'erreur probable de chaque valeur de a est de quelques unités, et le nombre des mesures est trop petit pour que la moyenne soit sûre. Il est impossible d'affirmer que la valeur 0,00175 admise pour b est plus exacte que 0,0017 ou 0,0018. A d'autres températures l'incertitude peut être encore plus grande. De plus, les pressions auxquelles les mesures ont été faites sont toutes supérieures à 28 atm; le gaz est assez dense (50 à 100 fois la densité normale) et pour des condensations de cet ordre le gaz ne suit déjà plus parfaitement la formule de Van der Waals. Une discussion, dont il est inutile de donner le détail, montre que les valeurs que nous admettrons pour a et b sont un peu trop faibles, et d'autant plus que la température est plus basse. Il se trouve heureusement que l'erreur sur a est seulement la moitié de l'erreur sur b; le degré de gémination dépendant de a et non de b, sera donc finalement assez bien connu.

TABLEAU II. — *Valeurs de a et de b pour l'azote, d'après Kamerlingh Onnes et Van Urk.*

$t°$.	$10^6 a$.	$10^6 b$.	$t°$.	$10^6 a$.	$10^6 b$.
+ 20......	1634	1300	—121,19...	2757	1910
0.....	1505	1120	—131,27...	2883	2020
— 23,62...	2039	1510	—141,53...	2982	2070
— 50,26...	2056	1440	—144,46...	3090	2200
— 81,10...	2363	1640	—146,32...	3077	2170
—102,25...	2535	1750			

Les nombres obtenus par cette méthode, pour toutes les températures étudiées par Kamerlingh Onnes et Van Urk, sont donnés par le Tableau II.

5. La compressibilité de l'azote a été mesurée par Holborn et Otto entre les températures de — 130° et +400° [2, 3]. L'unité de pression est le mètre de mercure; les valeurs de a et de b doivent donc être réduites aux unités Amagat. Les résultats, obtenus par la même méthode que ceux qui précèdent, sont donnés par le Tableau III. Ils diffèrent parfois notablement de ceux de Kamerlingh Onnes et Van Urk; mais nous verrons que les différences n'ont qu'une très petite influence sur le résultat final.

Tableau III. — *Calcul de a et de b pour l'azote, d'après Holborn et Otto.*

$t°$.	$10^6 a$.	$10^6 b$.	$t°$.	$10^6 a$.	$10^6 b$.
400........	1160	1520	50......	1906	1596
300........	942	1368	0......	2127	1670
200........	1389	1482	— 50......	2447	1824
150........	1565	1520	—100......	2668	1900
100........	1867	1634	—130......	2972	2128

6. **Calcul du degré de gémination.** — Nous avons vu qu'il s'obtient par la formule

$$\frac{n}{N} = \frac{RT - p(v-b)}{RT}. \qquad (1)$$

Nous nous limiterons ici au calcul du degré de gémination sous la pression atmosphérique. Nous avons alors

$$\frac{n}{N} = \frac{RT - (V-b)}{RT}, \qquad (2)$$

V représentant le volume sous la pression atmosphérique à la température T. Ce volume, qui n'est pas donné directement par l'expérience, se calcule au moyen de la formule de Van der Waals dont nous venons de déterminer les coefficients; il faut remarquer qu'elle intervient ici simplement à titre de formule d'interpolation, c'est-à-dire que la valeur obtenue pour V est purement expérimentale, indépendamment de toute signification de a et de b. Cette valeur n'est pas tout à fait exacte, à cause des erreurs que, comme nous l'avons vu, l'on peut faire sur a et b : mais elle est suffisante.

Le degré de gémination $\frac{n}{N}$ étant ainsi calculé, nous en tirerons la constante k qui règle, suivant les lois ordinaires de la mécanique chimique l'équilibre entre les molécules simples et les molécules doubles. Nous avons appelé N le nombre d'Avogadro, nombre de molécules dans la molécule-gramme. L'unité de masse gazeuse employée depuis Amagat n'étant pas la molécule-gramme, mais la fraction $\frac{1}{22,3}$, la concentration moléculaire sous le volume V est $\frac{1}{22,3V}$. Si, sur molécules, $2n$ sont associées, la concentration moléculaire de celles qui restent libres est

$$\frac{N-2n}{22,3NV},$$

et celle des molécules géminées est

$$\frac{n}{22,3NV}.$$

L'équation d'équilibre chimique s'écrit donc

$$\frac{n}{22,3NV} = k\frac{(N-2n)^2}{(22,3NV)^2},$$

d'où

$$k = 22,3V\frac{n}{N}\frac{1}{\left(1-2\frac{n}{N}\right)^2}. \qquad (3)$$

Pour simplifier les calculs, nous nous servirons de la constante auxiliaire

$$k' = V\frac{n}{N}\frac{1}{\left(1-2\frac{n}{N}\right)^2}. \qquad (4)$$

7. Si maintenant nous portons sur un diagramme les valeurs de ($\log k'$) en fonction de celles de ($\log T$)

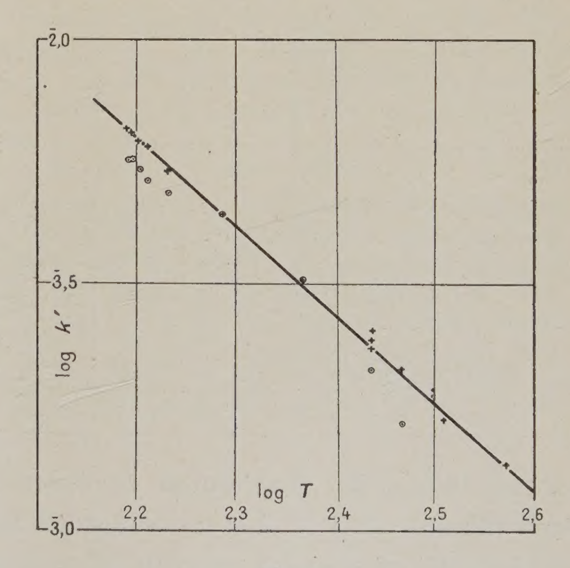


Fig. 1.

nous obtenons la figure 1. Les points sont faiblement dispersés de part et d'autre de la droite représentée par l'équation

$$\log k' = 1,357 - 1,67 \log T. \qquad (5)$$

L'aspect de la figure montre que cette équation représente la variation de k' avec la température,

entre des limites très écartées, avec une précision certainement bien supérieure à celle de l'expérience. Il n'y a pour le moment aucune raison de penser que la courbe réelle diffère d'une ligne droite.

Nous pouvons donc admettre que cette ligne droite représente réellement les valeurs de k', et refaire les calculs en sens inverse; c'est-à-dire remonter par l'équation (4) aux valeurs de $\frac{n}{N}$, par l'équation (2) à celles de $(V—b)$. La différence entre $(V—b)$ et V (V étant toujours le volume sous 1 atm à la température T) donnera b. Enfin, nous calculerons a par la relation

$$\left(1+\frac{a}{V^2}\right)(v-b)=RT,$$

qui, combinée avec (2), donne

$$1+\frac{a}{V^2}=\frac{1}{1-2\frac{n}{N}}. \tag{6}$$

Cette valeur de a dépend, en pratique, seulement de $\frac{n}{N}$ et très peu de V, qui est toujours très voisin de RT; l'incertitude sur a est donc la même que sur $\frac{n}{N}$.

Tableau IV. — *Compressibilité de l'azote entre — 146° et + 400° (valeurs calculées).*

$t°$.	$\frac{n}{N}$.	$10^6 a$.	$10^6 b$.	$t°$.	$\frac{n}{N}$.	$10^6 a$.	$10^6 b$.
400....	0,00017	1062	1480	– 50,26.	0,00330	2204	1623
300....	0,00027	1183	1483	– 81,10.	0,00489	2420	1725
200....	0,00045	1345	1457	–100....	0,00642	2581	1763
150....	0,00060	1448	1445	–102,25.	0,00664	2600	1812
100....	0,00084	1579	1423	–121,19.	0,00902	2788	1967
50....	0,00123	1732	1447	–130....	0,0105	2887	1968
20....	0,00160	1846	1499	–131,27.	0,0108	2900	2052
0....	0,00193	1932	1514	–141,53.	0,0131	3022	2148
– 23,62.	0,00245	2050	1522	–144,46.	0,0138	3059	2135
– 50....	0,00330	2202	1526	–146,32.	0,0143	3072	2159

8. Pour toutes les températures étudiées, les valeurs calculées de $\frac{n}{N}$, k', b et a sont données par le Tableau IV, qui donne un ensemble cohérent de toutes les constantes fixant la compressibilité de l'azote, aux pressions moyennes, entre les températures de —146° et + 400°. La dernière colonne donne les différences entre les valeurs calculées de a et les valeurs expérimentales. Ces différences, tantôt positives et tantôt négatives, varient irrégulièrement et ne révèlent aucune erreur systématique. On peut les attribuer aux erreurs d'expériences. Ainsi la considération de la constante d'équilibre chimique k' et de sa variation avec la température rend compte, d'une manière parfaite, de la variation du terme de pression interne avec la température.

Les valeurs calculées de a ont une marche très régulière avec la température, ce qui tient au mode même de calcul. Au contraire, la valeur de b dépend essentiellement des erreurs commises sur V, et sa variation avec la température est irrégulière. Pour avoir des valeurs exactes, il faut faire passer une courbe au milieu de tous les points et lire les chiffres sur cette courbe. Nous appellerons ces valeurs de b les valeurs *régularisées.*

9. Pour la température de 0°, les nombres de Kamerlingh Onnes et ceux de Holborn conduisent presque exactement à la même valeur de a (0,001932 et 0,001933) et à des valeurs peu différentes de b (0,001551 et 0,001477). La moyenne 0,001515 est identique à la valeur régularisée. Cette moyenne combinée à la valeur de a donne

$$(RT)_0=1,0004145 \quad \text{(unités Amagat)},$$

nombre probablement très exact, car il est appuyé non seulement sur les mesures faites à 0°, mais sur toutes les mesures faites entre + 400° et — 146°.

On trouve de même pour la température de 100°

$$a=0,001579, \qquad b \text{ (régularisé)} = 0,001470.$$

En appelant β le coefficient d'augmentation de pression entre 0° et 100°, sous la pression initiale de 1 atm, et T_0 la température absolue à 0°, on a

$$\frac{100}{T_0}=0,9995858\,\beta-0,0008461.$$

Si l'on prend par exemple pour le chiffre de Chappuis 0,36716, on en déduit

$$T_0=273,103.$$

Hydrogène.

10. La compressibilité de l'hydrogène a été traitée comme celle de l'azote. Les calculs sont plus délicats, à cause de la petitesse de la gémination; le terme en $\frac{a}{v^2}$ ne prend une valeur notable qu'aux plus basses températures, et les erreurs expérimentales prennent une grande importance; les valeurs individuelles de b sont incertaines en général.

Les bases expérimentales sont les suivantes :

1° Les mesures de compressibilité de Deming et Shupe [4] reproduites aux *Tables annuelles de Constantes* [5]. Ces mesures ont été faites, le plus souvent entre 25 et 300 atm, à des températures comprises entre — 135° et 500°. Les mesures faites à 400° ne donnent rien. Les mesures faites à 500° peuvent servir au calcul du covolume. En effet, on peut estimer qu'à cette température, et sous des

pressions faibles, la gémination est négligeable : on aura donc

$$p(v-b) = RT.$$

On trouve en effet de cette manière

Atm.	$10^6 b$.	Atm.	$10^6 b$.
25......	750	75......	764
50......	757	100......	774

soit à la limite, pour les pressions les plus faibles, $10^6\, b = 740$. D'autre part, en étudiant par une construction graphique les variations avec la température du quotient $\frac{pv}{RT}$ pour les pressions faibles, on trouve que, à mesure que la température s'élève, b tend vers une limite égale à 0,000751. Cette limite étant presque atteinte déjà à 500°, on admettra pour cette température $b = 0{,}00075$. Pour celles des autres températures étudiées qui sont au-dessus de 0°, la petitesse du terme en $\frac{a}{V^2}$ nuit beaucoup à la précision; sous 25 atm, ce terme n'est en effet que 0,77 pour 100 de la pression, à 0°, et moins encore à température plus élevée.

D'autre part, vers — 140°, les auteurs ne donnent plus de résultats que pour quatre valeurs de la pression, et l'un des nombres (il n'est pas possible de savoir lequel) est incompatible avec les autres. A — 150°, il n'y en a plus que trois et la méthode est inapplicable.

Les résultats tirés de cette série de mesures sont les suivants :

	$10^6 b$.		$10^6 b$.
500°.....	750	0°...	920
300......	1100	— 50....	910
200......	1050	— 75....	900
100......	960	—100....	900
50......	940	—125....	900

Ils sont irréguliers et, au-dessus de 0°, très incertains, sauf celui qui se rapporte à 500°.

11. Les mesures de Michels, Nijhoff et Garver [6, 7] poussées jusqu'à plus de 1000 atm sont relatives aux températures de 0°, 53°,59 et 100°. Les pressions sont toutes fortes (au minimum 75 atm) et les résultats sont obtenus par extrapolation vers les pressions faibles. On obtient ainsi

	$10^6 b$.
0°..............	840
53,59............	830
100...............	780

12. Une série étendue de mesures est due à Kamerlingh Onnes et Penning [8] et Crommelin et Swallow [9]. Elle s'étend aux températures comprises entre 170° K et 29° K. Ces mesures sont très difficiles à traiter. Quelquefois elles sont trop peu nombreuses; ainsi il n'y en a que trois pour chacune des températures 169°,5 et 133°,2. Dans d'autres cas, elles ont été faites à des pressions trop voisines (à 69°,12 entre 17 et 22 atm seulement). Pour certaines températures (90°,35, 55°,77, 47°,72), la valeur de b est assez bien déterminée. A 41°,71, sous la pression la plus faible (9,5 atm), le terme en v^2 atteint déjà 30 pour 100 de la pression, et l'on est déjà loin du domaine de validité de la formule de Van der Waals : on obtient b par une extrapolation qui devient illusoire aux températures plus basses.

Celles-ci m'ont donné plus de mal encore. J'ai essayé un autre mode de calcul fondé sur la formule du viriel. Après de multiples tentatives, j'ai dû reconnaître qu'un calcul exact des coefficients de cette formule était impossible. Pour — 236°,31, la valeur 0,00155 pour b est assez approchée. A — 238°,2 et 239°,31 (température critique), l'incertitude est beaucoup plus grande.

En résumé, à quelques exceptions près, les nombres de Leiden permettent seulement de donner pour b les valeurs les plus probables sans aucune garantie d'exactitude. Ces valeurs sont :

	$10^6 b$.		$10^6 b$.
—103°57....	450	—217,32....	1140
—139,89....	600	—225,37....	1200
—182,74....	1080	—231,38....	1390
—203,97....	1100	—236,31....	1550
—212,73....	1000	—239,91....	2100 (?)

13. Les mesures de Holborn et Otto [2] et Holborn [10] sont relatives aux températures de 0, 20°, 50°, 100°, 200°. Pour les trois dernières, les résultats sont exprimés par une relation de la forme

$$pv = A + Bp,$$

ce qui entraîne $a = 0$, $b = -B$. Ces valeurs de b ne peuvent pas être très exactes, car a n'est certainement pas nul. Mais les nombres donnés dans le Mémoire ne permettent pas de faire mieux.

A 0° et 20° la formule contient en plus un terme en p^2, et la méthode générale suivie dans tout ce travail redevient applicable. Réduites aux unités Amagat, les valeurs de b sont :

	$10^6 b$.		$10^6 b$.
0°......	0,000798	50°.....	0,000676
20.......	0,000760	100......	0,000695

14. Si, maintenant, nous réunissons sur un diagramme les 26 valeurs de b obtenues aux diverses températures, nous obtenons la figure 2, qui montre une grande dispersion des points. Cette dispersion est trop grande pour que nous puissions poursuivre les calculs : il faut auparavant régulariser les valeurs de b, ce qui a été fait en traçant le mieux possible une courbe continue au travers de tous les points. Les valeurs de b utilisées pour le calcul de a (voir *Azote*) sont lues sur cette courbe et représentent

l'expérience aussi bien qu'il est possible. Pour tracer la courbe, on n'a pas pris en considération les chiffres de Holborn et Otto qui sont très en dehors des autres et seront traités à part.

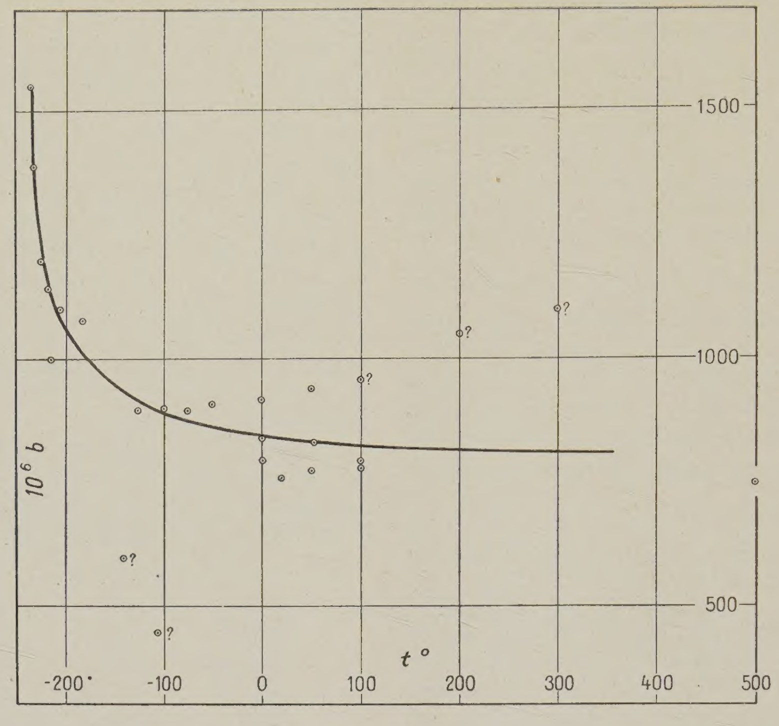


Fig. 2.

Les valeurs de b et de a étant connues, le degré de gémination $\frac{n}{N}$ et la constante de réaction k'

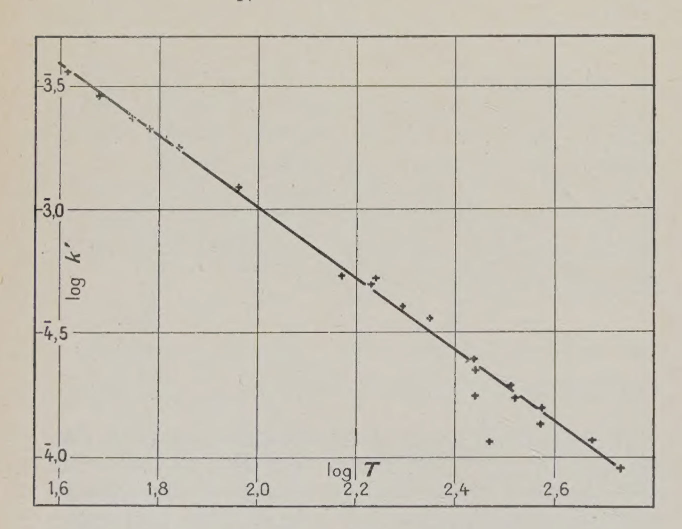


Fig. 3.

sont définis et calculés comme pour l'azote. Si nous portons sur un diagramme (log k') en fonction de (log T), nous obtenons la figure 3. La plupart des points se placent sur une ligne droite dont l'équation est

$$\log k' = -0{,}0800 - 1{,}450 \log T.$$

Seuls les quatre points relatifs aux expériences de Holborn et Otto se placent nettement en dehors de la ligne droite. Pour deux d'entre eux ce résultat pouvait être prévu, car nous avons vu qu'ils avaient été calculés en admettant a nul, ce qui entraîne aussi $\frac{N}{n} = 0$ et $\log k' = -\infty$; valeurs certainement inexactes.

Pour expliquer la situation des deux autres, il faut avant tout chercher de combien il faudrait modifier les chiffres expérimentaux pour les ramener sur la ligne droite. J'ai fait le calcul pour le plus aberrant des deux, qui correspond à 20°; les résultats sont donnés par le Tableau V. La première colonne est calculée en admettant la valeur de k' donnée par la droite

$$\log k' = \bar{4}{,}34285,$$

d'où résulte

$$b = 0{,}00855, \qquad a = 0{,}00236.$$

La deuxième colonne donne les chiffres expérimentaux et la troisième les différences. On voit qu'à part celle qui se rapporte à la pression la plus

élevée (70 atm), ces différences sur pv ne dépassent pas 0,00015 ou $\frac{1}{7000}$. La lecture du Mémoire montre que les erreurs de mesure sont de cet ordre. Les mesures ne sont donc pas, malgré l'apparence, incompatibles avec la ligne droite.

TABLEAU V. — *Mesures de Holborn.*

p (m Hg).	pv calculé.	pv observé.	Différence 10^4.
10.........	1,0808	1,0809	1
20.........	1,0893	1,0894	1
30.........	1,0979	1,0980	1
40.........	1,1066	1,1066	0
50.........	1,11535	1,1153	0,5
60.........	1,12425	1,1241	1,5
70.........	1,1333	1,1329	4

Dans l'ensemble, la ligne droite représente la réalité, avec une précision au moins égale à celle de l'expérience, et il n'y a aucune raison pour la remplacer par une ligne d'une autre forme. Mais il est clair que son coefficient angulaire est mal déterminé, au moins au-dessus de 0°; nous reviendrons plus tard sur ce point.

Oxygène.

15. Les mesures de Kamerlingh Onnes et Kuypers [11] s'étendent de + 20° à — 117°. Leur traitement par la méthode employée pour l'azote (§ 4) et que nous appellerons la *méthode normale*, donne des résultats insuffisants, notamment aux températures de 0° et 20°. Les valeurs obtenues pour le covolume sont :

	$10^6 b$.		$10^6 b$.
+ 20°.......	950	—109,97.....	1715
0........	1190	—113,97.....	1770
— 40,05.....	1640	—116,01.....	1850
— 80,03.....	1860	—116,99.....	1830
—102,46.....	1700		

Ces nombres ont une marche irrégulière. Pour les basses températures, ils sont certainement trop faibles pour la même raison qui a été donnée pour l'azote (pressions trop grandes). Ils méritent donc peu de confiance; je les ai conservés pour voir dans quelle mesure leur imprécision pouvait affecter le résultat final.

On obtient de meilleurs résultats en partant de la formule du viriel. Kamerlingh Onnes et Kuypers ont exprimé leurs résultats sous la forme

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \ldots$$

D'autre part, la formule de Van der Waals donne

$$a = -pv^2 + RT\frac{v^2}{v-b}.$$

De la comparaison des deux équations, on tire

$$a = bRT - B + \frac{RTb^2 - C}{v} + \frac{RTb^3}{v^2} + \ldots \qquad (8)$$

La valeur à prendre pour b est celle qui, portée dans cette formule, donne pour a un nombre constant, au moins pour les pressions relativement faibles : c'est donc celle pour laquelle on a

$$RTb^2 = c, \qquad b^2 = \frac{C}{RT}.$$

Les valeurs ainsi obtenues pour b sont :

	$10^6 b$.		$10^6 b$.
+ 20°.......	1390	—109,97.....	2380
0........	1450	—113,97.....	2460
— 40,05.....	1650	—116,01.....	2500
— 80,03.....	1950	—116,99.....	2520
—102,46.....	2250		

Leur marche est régulière, mais cela ne prouve pas qu'elles soient exactes, car le procédé par lequel elles ont été obtenues n'est qu'un artifice mathématique. Il convenait donc de les vérifier. J'ai fait cette vérification pour les températures de 0° et + 20°. La formule du viriel de Kamerlingh Onnes et Kuypers, considérée comme une simple formule d'interpolation, permet de calculer le produit pv en fonction de v pour les pressions faibles. Les nombres obtenus peuvent être considérés comme des nombres expérimentaux et traités de la même manière, par ce que nous avons appelé la *méthode normale* qui fixe les meilleures valeurs de a et de b. Le nombre ainsi obtenu pour 0° est 0,001445, alors que l'artifice mathématique avait donné 0,001450. Pour 20°, on obtient de même 1390 et 1380. Le calcul mathématique de b par l'équation du viriel est donc justifié.

16. Les nombres d'Amagat pour 0° vont jusqu'à 1000 atm. Le premier chiffre donné est pour 100 atm, et l'extrapolation à l'origine est incertaine. Elle donne $b = 0{,}00145$.

17. Les mesures de Holborn et Otto [12] aux températures de 0°, 50°, 100° ont été traitées par la méthode normale.

On aura une idée de la concordance des résultats en comparant les valeurs de a et de b données, à 0°, par les résultats des divers expérimentateurs :

	$10^6 b$.	$10^6 a$.
Kamerlingh Onnes	1450	2410
Amagat..................	1450	2370
Holborn	1560	2536

On ne peut pas compter sur une grande précision. Toutes les valeurs de a comprises entre 0,0024 et 0,0025 représentent aussi bien l'expérience.

18. L'ensemble des points ($\log T$, $\log k'$) est porté sur la figure 4. Ceux qui correspondent aux

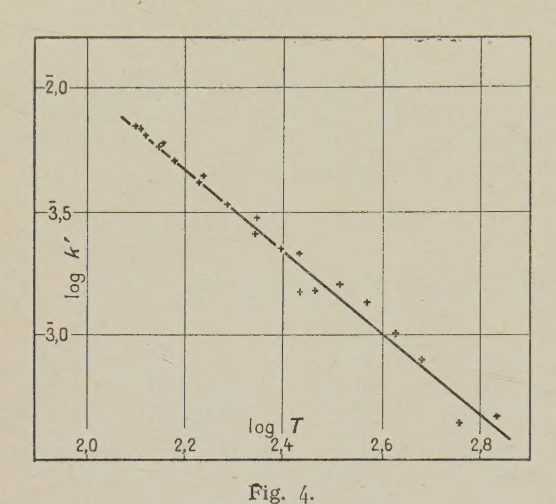


Fig. 4.

mesures de Holborn, Amagat, M. Onnes (méthode du viriel) s'alignent sur une droite dont l'équation est

$$\log k' = 1,717 - 1,78 \log T. \qquad (9)$$

Ceux de K. Onnes (méthode normale) sont nettement en dehors, sauf deux, et comme on pouvait s'y attendre, ils dessinent une figure irrégulière. Nous savions, *a priori*, qu'ils devaient être au-dessous de la droite; dans l'ensemble, ils ne s'écartent pas beaucoup d'une autre droite parallèle à la première et donnant des valeurs de k' plus petites de 7 pour 100. Si donc la position exacte de la droite est un peu incertaine, son coefficient angulaire apparaît comme assez bien déterminé. En admettant la formule (9), nous ne commettons aucune erreur supérieure aux erreurs d'expérience.

19. **Résumé.** — Nous avons été conduits par l'ensemble des données expérimentales à représenter les variations thermiques de la constante chimique de gémination par les formules linéaires :

Azote :

$$\log k' = 1,357 - 1,67 \log T.$$

Hydrogène :

$$\log k' = -0,080 - 1,45 \log T.$$

Oxygène :

$$\log k' = 1,717 - 1,78 \log T.$$

Les calculs faits pour l'azote en sens inverse, pour remonter des valeurs de k' à celles de la constante a de pression interne, ont montré que nous retrouvions de cette manière très exactement les chiffres expérimentaux. Ce calcul n'a pas été fait pour l'hydrogène et l'oxygène; il est évident, d'après l'aspect des figures 3 et 4 qu'il aurait donné les mêmes résultats, sinon mieux.

Pour interpréter les variations avec la température de $\log k'$, il suffit de considérer l'équation connue de Van't Hoff

$$\frac{\partial \log_e k}{\partial T} = -\frac{Q}{RT^2},$$

dans laquelle Q désigne la chaleur moléculaire de réaction, c'est-à-dire la quantité de chaleur absorbée par la dissociation d'une molécule-gramme de molécules doubles. Nous obtenons ainsi :

Azote : $Q = 3,34 \dfrac{RT}{2}$.

Hydrogène : $Q = 2,90 \dfrac{RT}{2}$.

Oxygène : $Q = 3,56 \dfrac{RT}{2}$.

La chaleur de gémination est proportionnelle à la température absolue. Les coefficients de proportionnalité donnés ici sont le résultat brut de l'expérience. Ils sont évidemment en rapport étroit avec l'augmentation du nombre de degrés de liberté dans la dissociation de la molécule double.

Nous les discuterons après avoir étendu aux gaz rares (He, Ne, Ar) les mêmes calculs. Nous examinerons en même temps les conséquences que l'on peut en tirer au point de vue de la théorie des états correspondants.

Manuscrit reçu le 3 mai 1940.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kam. Onnes et Van Urk, *Comm. Leiden*, 169 *d* et *e*.
[2] Holborn et Otto, *Zeit. f. Physik*, 1924, **23**, p. 77.
[3] Holborn et Otto, *Zeit. f. Physik*, 1924, **30**, p. 320.
[4] Deming et Shupe, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 848.
[5] *Tables annuelles de Constantes*, XI, **1**, 14-2.
[6] Michels, Nijhoff et Garver, *Ann. der Physik*, 1932, **12**, p. 562.
[7] *Tables annuelles de Constantes*, XI, **1**, 14-2.
[8] Kam. Onnes et Penning, *Comm. Leiden*, 1923, 165 *b*.
[9] Crommelin et Swallow, *Comm. Leiden*, 1924, 172 *a*.
[10] Holborn, *Ann. der Physik*, 1920, **63**, p. 674.
[11] Kam. Onnes et Kuypers, *Comm. Leiden*, 169 *a*, *b* et *c*.
[12] Holborn et Otto, *Zeit. f. Physik*, 1922, **10**, p. 367.
[13] Duclaux, *J. de Physique*, 1924, **5**, p. 331-338; 1927, **8**, p. 336-338; 1937, **8**, p. 277.

LES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES MÉTALLIQUES A L'ETAT SOLIDE

Par Cecil H. DESCH,
National Physical Laboratory, Teddington (1).

En acceptant le grand honneur que la Société de Physique m'a fait en m'invitant à lui faire aujourd'hui une conférence, j'ai pensé parler de quelques questions d'une haute importance pour la métallurgie, pour la solution desquelles les méthodes physiques ont dû être invoquées. La métallurgie a pris son origine dans la chimie, et ce n'est qu'à la fin du xixe siècle que l'étude des alliages, en devenant scientifique et en formant ainsi un nouveau département de la science, la Métallographie, a dû employer les déterminations des propriétés physiques comme moyens de recherche. Plus tard, ces moyens se sont multipliés, et le métallurgiste d'aujourd'hui possède une grande diversité de méthodes physiques, y compris l'examen par les rayons X et par la diffraction des faisceaux d'électrons. Les physiciens ont trouvé dans les alliages métalliques un nouveau champ d'étude, dans lequel tant de résultats frappants nouveaux ont été déjà obtenus, que le métallographe de l'ancienne école éprouve une légère peur de se voir suranné, à moins qu'il ne devienne maître des théories modernes de la mécanique quantique. Les vieilles méthodes conservent cependant toute leur validité, et il faut en général une collaboration entre le métallographe et le physicien pour établir avec certitude la constitution d'un système métallique. Surtout l'emploi du microscope ne peut être négligé. On doit compter la microscopie entre les méthodes chimiques, malgré son caractère optique, car la reconnaissance de la structure n'est possible qu'à cause des différences entre les résistances des constituants envers les réactifs.

Les besoins de l'industrie moderne demandent une connaissance de plus en plus approfondie des alliages. Ce n'est qu'en mettant à profit les découvertes des transformations qui ont lieu au sein des solutions solides qu'on est arrivé à produire, par exemple, des alliages légers d'aluminium d'une ténacité qui rivalise avec celle de l'acier, et qui rendent alors les plus grands services à l'aviation.

En disant quelques mots sur ces transformations, je vais me borner pour la plupart aux travaux anglais. Depuis longtemps, le département de métallurgie du National Physical Laboratory à Teddington, sous la direction de mon éminent prédécesseur, le feu Dr Rosenhain, a poursuivi des recherches sur le durcissement structural, Mlle Gayler et M. Preston ayant fait des contributions considérables à ce sujet. Nos relations intimes pendant quelque temps avec les travaux du Prof. W. L. Bragg et de MM. Sykes et Bradley me donnent l'occasion d'en parler, pendant que les travaux des théoriciens comme le Prof. Motte ont servi à clarifier les idées. N'étant moi-même qu'un chimiste occupé des métaux, je n'ai pas la prétention d'entrer dans les discussions si abstraites des physiciens et des mathématiciens, dont nous acceptons cependant avec gratitude les conclusions.

L'étude systématique des transformations dans les corps solides n'a commencé qu'il y a 40 ans. C'est Osmond qui a expliqué les phénomènes des aciers par les transformations allotropiques du fer, entraînant avec elles des changements dans la condition du carbone dissous. Un peu plus tard, Heycock et Neville, après avoir étudié d'une manière très exacte les courbes de fusion d'un grand nombre d'alliages binaires, ont entrepris l'étude d'un système reconnu depuis pour un des plus complexes — le système cuivre-étain [1]. En combinant l'analyse thermique (la détermination des arrêts pendant le refroidissement) avec l'examen microscopique, ils sont parvenus à élucider la constitution de ces alliages. Leur diagramme, qu'ils savaient contenir deux petites lacunes, est reproduit dans la figure 1.

Il ne se borne pas, comme on le voit, à l'établissement des phases qui existent à la température du laboratoire, mais il comprend aussi la délimitation des domaines des phases à partir du commencement de la solidification. Non seulement les données thermiques sont d'une grande exactitude, mais la méthode, perfectionnée par ces auteurs, d'examiner les alliages par le microscope après la trempe, a fourni une connaissance très complète du système. L'étude a été reprise par un grand nombre de métallurgistes, avec des résultats très divergents, mais les déterminations récentes les plus exactes donnent un diagramme qui se distingue à peine, sauf par le comblement des lacunes reconnues, de celui de Heycock et Neville. C'est grâce à une habileté tout à fait exceptionnelle de ces deux savants qu'un tel résultat a été atteint, et pour longtemps aucun autre ne les a égalés. Les deux méthodes, d'analyse thermique et micrographique, se prêtent parfaitement à

(1) Conférence faite devant la Société française de Physique aux séances de Pâques, 1939.

la reconnaissance des nouvelles phases qui se distinguent non seulement par leur contenu d'énergie, mais aussi par leur réactivité chimique, qui permet de les identifier au moyen des réactifs. Je dois y ajouter la méthode dilatométrique, qui a été appliquée avec tant de succès par le Président, M. Chevenard.

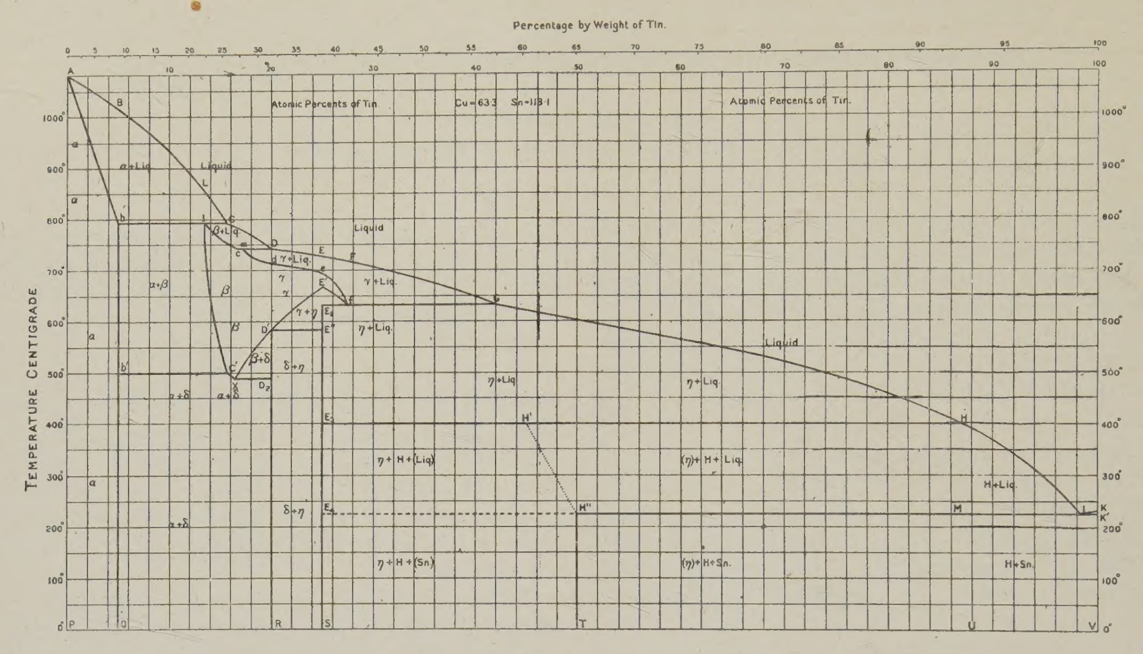


Fig. 1. — Le systeme cuivre-étain. Heycock et Neville. (1903).

Plus tard, la méthode des rayons X a fourni un procédé très rapide de parcourir un système métallique, en identifiant les phases et leur étendue

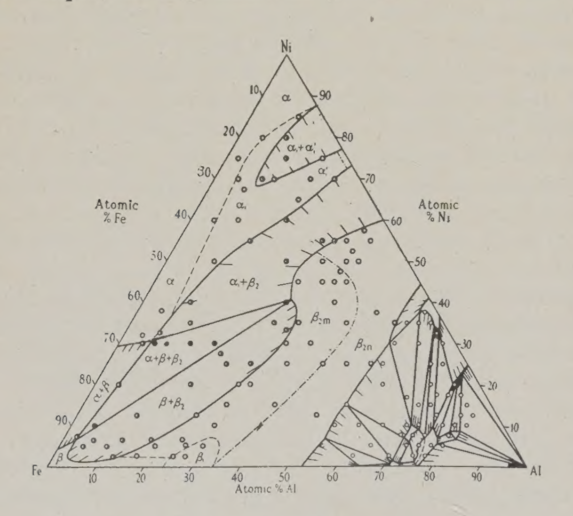


Fig. 2. — Le système fer-nickel-aluminium. Bradley et Taylor.

par les déterminations du caractère et des paramètres du réseau cristallin. Surtout pour les alliages ternaires et quaternaires, ce procédé rend possible la délimitation des phases au moyen d'un nombre d'alliages inférieur de beaucoup à celui qui serait nécessaire pour les autres méthodes. Comme exemple, je cite l'étude de Bradley et Taylor [2] sur les alliages ternaires fer-nickel-aluminium, système d'une grande importance pour l'industrie des aimants permanents. La constitution de ces alliages après refroidissement lent est représentée dans la figure 2. Je reviendrai plus tard sur les détails. Pour le moment, il suffit d'indiquer que la délimitation des domaines dans un système tellement complexe par les moyens ordinaires (analyse thermique et examen microscopique) eût infailliblement échoué à cause des différences très minimes entre les phases voisines. En outre, le fait qu'on peut, dans un alliage à deux phases, déterminer les proportions relatives des phases en évaluant l'intensité des raies correspondantes dans le diagramme röntgenographique, diminue de beaucoup le nombre des alliages qu'il faut examiner.

Dans plusieurs systèmes étudiés par Bradley, il y a des phases qui ne se distinguent l'une de l'autre que par une légère différence du paramètre du réseau, trop petite pour se manifester dans l'attaque par les réactifs. Ainsi, dans les alliages nickel-aluminium, les phases α et α^1 possèdent chacune un réseau cubique à faces centrées, avec une petite différence de dimension des mailles. A une température suffisamment élevée, ces deux phases se confondent, en formant une solution solide unique. Cependant, il faut se garder de fonder un diagramme d'équilibre sur les déterminations par rayons X sans contrôle métallographique. L'emploi des échantillons trempés laisse incertain l'état d'équilibre dans les cas où

une transformation a lieu très rapidement pendant le refroidissement. L'analyse thermique évite cette difficulté. Le perfectionnement des méthodes, en permettant l'examen des échantillons au moyen des rayons X à haute température, comblera sans doute cette lacune. En combinant ces méthodes, on peut délimiter avec certitude les régions dans un diagramme, même complexe, qu'occupent les phases distinctes, soient-elles des métaux purs, des solutions solides, ou des composés définis, binaires ou ternaires.

Mais, tout dernièrement, on a reconnu des transformations pour ainsi dire plus subtiles, qui ne se laissent pas résumer sous la loi des phases, mais qui ont néanmoins une importance très grande, tant technologique que scientifique. Telles sont, par exemple, les transformations nommées ordre-désordre dans les solutions solides et les premières étapes de la séparation pendant le durcissement structural des alliages. Deux métaux, dont les diamètres atomiques diffèrent entre eux de moins de 14 pour 100, comme l'a montré Hume-Rothery [3], peuvent former des solutions solides étendues, pourvu qu'ils ne soient pas si éloignés l'un de l'autre dans la série électrochimique jusqu'à former un composé défini insoluble. Le plus souvent, surtout à haute température, une solution solide métallique est constituée de telle sorte que les deux sortes d'atomes occupent les points du réseau cristallin indifféremment, leur distribution suivant tout simplement les règles de la statistique. Quand la température s'abaisse, le système prend une condition d'énergie interne moindre, en s'arrangeant de façon à être plus régulier, ainsi que, par exemple, dans un réseau cubique centré, les atomes A occupent les coins et les atomes B les centres des cubes. C'est Tammann qui a le premier indiqué la possibilité de deux sortes de solutions solides, l'une ordonnée et l'autre désordonnée [4]. Dans les alliages β cuivre-zinc, voisins de la composition CuZn, la distribution des atomes au-dessus de 500°, comme l'indiquent les rayons X, est statistique, tandis qu'au-dessous de 450° la distribution est régulière.

La disposition régulière des deux sortes d'atomes produit l'effet d'un nouveau réseau superposé au réseau ordinaire de la solution solide. De nouvelles raies, les raies de la « surstructure », apparaissent dans le diagramme par rayons X. Quand les pouvoirs dispersants des deux atomes sont assez différents, comme dans les alliages fer-aluminium, ces lignes se laissent facilement distinguer. Dans le cas contraire, qui est précisément celui des alliages cuivre-zinc, les pouvoirs dispersants des atomes de cuivre et de zinc sont si peu différents que la distinction par les moyens ordinaires devient impossible. On a surmonté cet obstacle par un expédient très ingénieux, dû premièrement à Bradley et Rodgers, dans leur étude des alliages magnétiques Heusler, dans lesquels les pouvoirs dispersants des atomes de manganèse et de cuivre sont très près l'un de l'autre [5]. L'expédient consiste à utiliser l'anomalie du pouvoir dispersant qui se présente quand un atome est irradié par une radiation ayant une longueur d'onde à peu près égale à celui de sa propre absorption. C'est ce qu'ont fait Jones et Sykes en étudiant la phase β CuZn [6].

Que ces alliages, voisins de la composition CuZn, fussent homogènes, tant au-dessus de 470° qu'au-dessous de cette température, avait été amplement démontré par des expériences métallographiques. La transformation avait été déjà comparée par Rosenhain à la transformation Curie des métaux magnétiques, et une considération de toutes les propriétés physiques des alliages avait amené Tammann et Heusler à regarder le phénomène comme une transition de l'état désordonné à l'état ordonné pendant le refroidissement. Une preuve directe était désirable. Jones et Sykes ont employé une anticathode de zinc, en filtrant la radiation par une lamelle de cuivre, et ils ont obtenu à la température atmosphérique des raies bien définies de la surstructure.

Les transformations de cette espèce ont été l'objet de nombreuses études, y compris celles de Bragg, Borelius, Bethe et Sykes. Je vais suivre la discussion du Prof. Bragg, en prenant comme exemple les laitons β. Quoique le passage de l'état ordonné à l'état désordonné soit continu, il ne procède pas avec une vitesse uniforme avec l'élévation de température. Au commencement, à une température assez basse, le déplacement d'un atome A à un point du réseau normalement occupé par un atome B demande une quantité d'énergie V_0, mais, quand le degré de désordre devient plus grand, une quantité moindre suffit pour déplacer un atome, et finalement, quand une forte proportion d'atomes se trouve déplacée, la transformation devient catastrophique, et le passage à l'état de désordre complet, c'est-à-dire de distribution statistique, a lieu très rapidement. Cette situation se présente à une température définie pour l'alliage, que l'on dénote par T_c. Les événements peuvent être suivis en déterminant la chaleur spécifique à chaque température. La courbe ainsi obtenue par Sykes [7], en employant une méthode qu'il a imaginée à cet effet, est donnée dans la figure 3.

La chaleur spécifique à partir de 180° est au-dessus de la normale, parce que le déplacement des atomes demande de l'énergie, et la courbe monte, devenant très raide immédiatement avant la température de transition, au-dessus de laquelle elle tombe rapidement, n'atteignant pas cependant le niveau normal. Cette déviation dépend d'une circonstance qui sera considérée plus tard.

Dans les alliages β cuivre-zinc, la formation d'une surstructure a lieu irrévocablement à une température définie, indépendamment de la vitesse de refroidissement. Cette température varie un peu avec la composition de l'alliage, étant un maximum pour une composition voisine de CuZn. Dans d'autre

systèmes, la transformation est plus lente, et l'on peut l'interrompre ou la faire procéder avec une vitesse voulue en contrôlant la température. C'est cette possibilité, qui se réalise dans les alliages cuivre-or, fer-aluminium, cuivre-platine, etc., qui a été la plus étudiée, parce qu'elle permet de suivre la dynamique de la transformation.

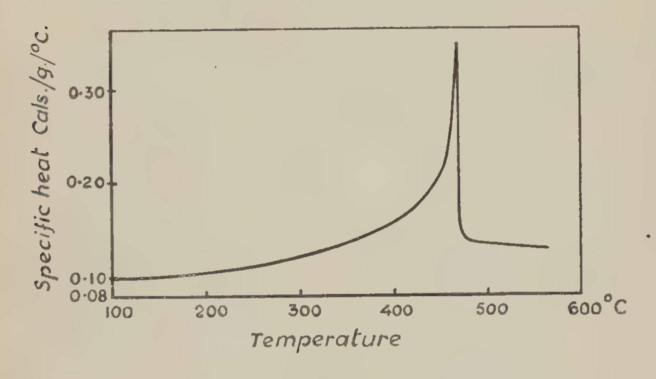


Fig. 3.

Les diverses possibilités ont été discutées par Bragg et Williams [8]. Considérons un alliage à l'état complètement désordonné. Au cours du refroidissement, il y a à chaque température un équilibre qui correspond à un degré défini d'ordre dans le réseau. Soit τ le temps de relaxation, pendant lequel le défaut d'ordre se réduit à une fraction $\frac{1}{e}$ de sa valeur originale. τ croît exponentiellement quand la température s'abaisse. En trempant l'alliage, on arrive à une condition correspondant à une température plus élevée que celle qui est propre au refroidissement lent. En faisant varier la vitesse de refroidissement dans le rapport de 1 à 10^5, la température qui caractérise l'état d'ordre S se trouve changée, selon Bragg et Williams, d'environ 30 pour 100 seulement. Dans le diagramme (*fig.* 4), ces limites sont indiquées par T_a (refroidissement lent) et T_q (trempe). Soit T_c la température critique, à laquelle la destruction de l'ordre en chauffant devient « catastrophique », et T_m le point de fusion. Quatre possibilités se présentent. Dans *a*, T_c est au-dessus de T_q. L'alliage prend l'état ordonné même pendant la trempe, et il est impossible de le retenir dans la condition désordonnée. C'est le cas du CuZn. Dans *b*, T_c se trouve bien au-dessous de T_a, et l'état ordonné ne se réalise jamais. C'est ce qui arrive dans les alliages argent-or, dont les atomes diffèrent si peu en volume ou en structure électronique qu'ils tendent à peine à s'arranger pour former un réseau plus stable. Dans le cas *c*, T_c tombe entre T_a et T_q et le degré d'ordre dépend de la vitesse de refroidissement, comme pour les alliages cuivre-or, sur lesquels la plupart des expériences sur la dynamique des transformations ont été faites. Enfin, dans *d*, T_c peut se trouver au-dessus du point de fusion. Dans un tel cas, la surstructure est si stable qu'elle se présente même à l'instant de solidification de l'alliage, et persiste sans changement quand la température s'abaisse. Le composé Na_2Hg, qui fond à 262°, au-dessus du point de fusion du sodium, a une telle stabilité qu'il peut être reconnu même à l'état fondu, comme le démontre la conductibilité électrique des amalgames liquides de sodium, qui est marquée par un maximum bien défini à cette composition. De même, les alliages fondus cuivre-antimoine montrent une singularité de propriétés électriques à la composition Cu_3Sb, et l'examen par rayons X à température élevée a démontré que la surstructure du solide persiste jusqu'au point de fusion.

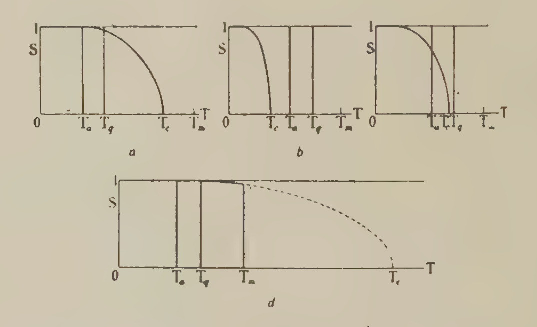


Fig. 4. — Les transformations ordre-désordre d'après Bragg et Williams.

Ces alliages à surstructure pour ainsi dire permanente sont précisément ceux que le chimiste a longtemps regardés comme de vrais composés chimiques, les composés « intermétalliques ». Autrefois, la constitution de ces composés définis présentait une énigme. D'une part, leurs formules ne se conciliaient pas avec les lois de la valence, et de l'autre, ils avaient très souvent la propriété exceptionnelle de subir une variation de composition des deux côtés sans toutefois perdre leur individualité.

On les a même appelés « Berthollides », parce qu'ils semblaient justifier les vues de Berthollet dans sa controverse avec Proust sur la loi des proportions définies. Il y a 25 ans, j'ai essayé de résumer dans un petit livre [9] nos connaissances sur ces composés, qui présentaient tant d'anomalies. Depuis cette époque, la situation s'est clarifiée. Les règles de Hume-Rothery [10], selon lesquelles la stabilité d'une phase dépend du rapport du nombre d'électrons à celui des atomes, fournissent une explication des formules quelquefois bizarres; expliquant ainsi, par exemple, pourquoi trois phases γ de structure tout à fait semblable aient les formules Cu_5Zn_8, $Cu_{31}Sn_8$, Fe_5Zn_{21}. Dans toutes les trois, le rapport du nombre des électrons de valence à celui des atomes est de 21 : 13. Quelquefois, les formules de composés d'une grande stabilité montrent les

valences normales, comme Mg_2Sn et Mg_2Pb. Le plus souvent, dans ces cas, les deux sortes d'atomes diffèrent grandement par leur caractère électrochimique, et leur union n'est plus purement métallique, mais tend à approcher l'union ionique. En effet, il semble exister des transitions presque imperceptibles entre les liaisons hétéropolaire, homopolaire et métallique. Cette question a été discutée par Bernal, par Mott et Jones, par Hume-Rothery et par Dehlinger.

Pour le chimiste, les composés intermétalliques peuvent être regardés d'une autre façon. Ils représentent des singularités dans les propriétés chimiques d'un système d'alliages. Il y a tout juste un siècle, l'idée du composé intermétallique a été énoncée par Karsten, à propos de cette même phase $CuZn$, qu'il a trouvée se comporter comme un métal pur. Depuis, il a fallu modifier cette idée, et l'on préfère très souvent éviter le mot composé, et parler plutôt de phases intermédiaires, définies par leur structure, et non par des formules chimiques. Qu'une phase soit représentée sur le diagramme d'équilibre thermique par un maximum sur le liquidus n'est pas une preuve certaine de la présence d'un composé défini. La phase Ag_3Al est marquée par un point de fusion maximum, et sa formule s'accommode aux lois de valence, mais l'examen par rayons X prouve que la distribution des atomes d'argent et d'aluminium dans le réseau est purement statistique.

Il y a cependant une autre manière d'envisager le problème qui s'approche du point de vue du chimiste. Une chaleur élevée de formation témoigne de la présence d'un composé défini. On a déterminé la chaleur de combinaison d'un grand nombre d'alliages en mélangeant les deux métaux fondus dans un calorimètre [11]. Les conclusions sont assez frappantes. Dans un système binaire, la chaleur de combinaison, nulle pour les métaux purs, monte de chaque côté vers un maximum bien prononcé qui correspond à une formule simple. Si le système comprend une seule phase intermédiaire, ce maximum l'indique nettement, comme les composés Mg_2Pb et Mg_3Bi_2 dans les alliages magnésium-plomb et magnésium-bismuth. Les systèmes plus compliqués ne montrent qu'un seul maximum, quoique l'existence d'autres phases se manifeste quelquefois par des changements de direction de la courbe. Ainsi les phases γ des laitons (Cu_5Zn_8) et δ des bronzes (Cu_3Sn) sont marquées par un maximum distinct, pendant que d'autres phases des mêmes systèmes ne se trouvent que légèrement indiquées. Plus un composé s'approche du type ionique, plus on peut attendre une chaleur de formation élevée.

En somme, quoique l'idée des composés intermétalliques ait dû subir bien des changements, il paraît qu'il existe des phases assez stables pour mériter le nom de composé, et qu'un examen plus minutieux de leurs propriétés, tant chimiques que physiques, aboutira à une définition complète, malgré la transition continue entre les divers types de liaisons entre les atomes dans un alliage.

Je reviens pour quelques moments aux surstructures. Dans le diagramme fer-nickel-aluminium (*fig.* 2), les alliages employés comme aimants se trouvent dans le domaine $\beta + \beta_2$. La phase β est du fer contenant très peu de nickel et d'aluminium, tandis que β_2 possède une surstructure semblable à celle de la phase binaire $NiAl$. A une température élevée, il n'y a qu'une seule phase. Dans les alliages lentement refroidis, il y a équilibre entre deux phases, toutes les deux ayant un réseau cubique centré, dont les dimensions des mailles diffèrent de 0,4 pour 100 au plus. Quand les agrégations sont très petites, les tensions internes produisent la haute coercivité magnétique qui caractérise ces alliages. Il a fallu évidemment une technique perfectionnée pour reconnaître une telle condition.

En parlant de la chaleur spécifique des laitons β, j'ai remarqué que la courbe, après sa chute brusque à 470°, n'atteint pas le niveau d'un alliage complètement désordonné. Cela tient à une différence, reconnue par Bethe et par plusieurs auteurs qui se sont occupés de cette question. Même quand l'ordre « à longue portée » a disparu, il reste encore de petits groupements, où les atomes A ont des voisins B comme à l'état ordonné. La destruction de ces groupements demande de l'énergie, et ce n'est qu'à une température plus élevée que la distribution devient strictement statistique, et que la chaleur spécifique atteint le niveau normal. Il y a évidemment une analogie étroite avec le point Curie des corps ferromagnétiques.

De l'autre côté, avec une température décroissante, le commencement d'ordre a lieu dans des noyaux épars. Ces noyaux, en croissant, se rencontrent, et il peut se trouver qu'au contact ils soient hors de phase. La formation de régions « antiphases » a été invoquée par Borelius [12] pour expliquer les anomalies de la conductibilité électrique, et leurs conséquences ont été poursuivies par Sykes [13]. Pour le cas de la surstructure Cu_3Au, la vitesse de croissance a été déterminée au moyen des rayons X. Il faut noter en passant que la surstructure d'un alliage est détruite par laminage à froid. Il se résout sans doute en un amas de régions antiphases.

Cette formation de noyaux dans un réseau désordonné avec la baisse de température se présente dans un autre cas d'un grand intérêt pour le métallurgiste — le durcissement structural. Quand la courbe de solubilité d'un constituant est très inclinée, la solution solide, retenue telle par la trempe, augmente en dureté et en ténacité après avoir été légèrement chauffée, ou même à froid. C'est le durcissement structural qu'on emploie pour améliorer les propriétés de tant d'alliages industriels. Ce phénomène a été l'objet de nombreuses études, et le mécanisme ne peut pas être regardé comme complètement élucidé.

L'hypothèse proposée il y a vingt ans par Merica, Waltenberg et Scott [14] était à la fois simple et ingénieuse. La solution sursaturée obtenue par la trempe étant hors d'équilibre, elle peut déposer une nouvelle phase en forme de cristaux avec le temps ou en élevant la température. De telles conditions favorisent l'apparition d'un très grand nombre de particules, qui s'unissent plus tard pour former des cristaux plus grands. Quand leur grandeur est telle que l'on puisse les distinguer par le microscope, l'alliage a déjà perdu la partie majeure de sa dureté. Il doit exister alors un état de « dispersion critique », où les particules sont si petites que la déformation du réseau dans leur voisinage immédiat soit un maximum. Toute agrégation au delà de cette condition cause une diminution de dureté. Cette hypothèse a rendu de très grands services; elle est cependant trop simple. La dureté maximum apparaît avant que les rayons X indiquent un changement de la maille du réseau, que l'on eût attendu en conséquence de la séparation d'un constituant. D'ailleurs, la conductibilité électrique tombe au lieu de s'élever pendant les premières étapes du durcissement, et il y a d'autres changements de propriétés physiques qui ne s'accordent pas avec l'hypothèse simple. On a trouvé donc nécessaire d'admettre une ségrégation préliminaire de certains atomes dans le réseau, ne produisant pas un changement de la valeur moyenne de la maille.

On avait remarqué que les cristaux du constituant finalement déposé, l'alliage ayant perdu sa dureté, prenaient très souvent l'arrangement Widmanstätten, si bien connu dans les météorites. Cette structure a la particularité qu'un des plans cristallins de la phase déposée coïncide avec un plan du réseau mère. Les travaux de Mehl et de ses collaborateurs, faits sur un grand nombre d'alliages, ont démontré que la cristallisation de la nouvelle phase procède le plus souvent de façon à nécessiter le minimum de déplacement des atomes.

Il était alors tout naturel de supposer que la séparation initiale de certains atomes du réseau se produit aussi sur des plans définis de la solution solide. Des observations chimiques apportent quelque appui à cette supposition. Les alliages de cuivre contenant 2,5 à 3 pour 100 de béryllium, à l'état de dureté maximum, sont attaqués plus facilement par les réactifs qu'avant le durcissement, et l'attaque donne l'apparence de lignes suivant les plans octaédraux, quoiqu'il n'y ait pas de sillons distincts [15]. On reçoit l'impression d'une déposition selon ces plans, trop fine pour être regardée comme une formation de cristaux. Que nul changement semblable n'eût été observé dans les alliages légers de l'aluminium pourrait être attribué à la difficulté reconnue de développer la structure de l'aluminium par les réactifs, et non pas à l'absence de toute transformation chimique. En effet, en examinant un alliage d'aluminium contenant 5 pour 100 de cuivre, durcissant à froid, Fink et Smith [16] ont trouvé que l'attaque par une solution des acides nitrique et chlorhydrique avec le fluorure de soude produit un effet semblable à celui qu'on a observé dans l'alliage cuivre-béryllium. Même à la température atmosphérique, une précipitation a été reconnue, tandis que les rayons X n'indiquaient pas encore un changement de paramètre. Cette précipitation suivait les plans cristallins, quoique la structure restait toujours mal définie.

Il y a une différence notable entre le durcissement à la température atmosphérique et le durcissement à chaud. Il y a 17 ans, en étudiant les alliages d'aluminium, tels que le duralumin, Mlle Gayler a fait l'observation qu'un alliage complètement durci à froid perd sa dureté très rapidement quand il est chauffé jusqu'à, par exemple, 200° [17]. Il commence ensuite à se durcir de nouveau, en suivant le même cours qu'un alliage trempé. Cette observation a été pleinement confirmée depuis. Elle ne peut pas être expliquée par l'hypothèse simple de la précipitation. Il faut admettre que la première étape du durcissement ne comprend pas une formation de cristaux, même très petits, d'une phase nouvelle, mais consiste simplement dans une ségrégation de quelques atomes dissous pour faire des groupements qu'on a appelés « nœuds ». Ces groupements consistaient-ils en atomes du métal dissous ou bien en molécules d'un composé chimique des deux métaux ? Les expériences laissaient le résultat incertain. (Dans le cas si intéressant des alliages argent-cuivre, qui ont été tant étudiés depuis, la formation d'un composé n'est pas possible, et cette instance constitue une épreuve cruciale pour toute théorie du durcissement.)

Les deux étapes du procédé ont été précisées par Mlle Gayler dans un travail plus récent [18]. Au moins dans quelques alliages, l'accroissement de dureté peut avoir deux causes distinctes : la ségrégation de certains atomes dans le réseau d'abord, et la précipitation selon l'hypothèse originale ensuite. Ces deux étapes peuvent se superposer en partie, et comme chacune d'elles implique un changement de propriétés physiques, qui a été étudié chez plusieurs alliages, le cours des transformations devient complexe.

L'examen par les rayons X, en se bornant à la découverte d'un changement de paramètre ou d'une déformation du réseau, n'ayant pas fourni une explication de la première étape du durcissement, surtout à froid, il restait toujours possible que quelque phénomène moins patent pût indiquer les mouvements des atomes dans le réseau avant la formation d'une nouvelle phase. C'est ce qui est arrivé en effet. Il y a quelques mois, et presque simultanément, M. Guinier à Paris [19] et M. Preston à Teddington [20] ont fait des observations identiques et en ont donné la même interprétation. Tous les deux ont étudié les alliages d'aluminium

avec le cuivre, pouvant se durcir à froid ou à chaud. M. Guinier a employé un alliage contenant 5,2 pour 100 de cuivre, en assez gros cristaux, avec la radiation monochromatique CuKα et MoKα, pendant que l'alliage de M. Preston contenait 4 pour 100 de cuivre et se présentait en monocristaux, qu'il a soumis à la radiation mixte sans monochromateur. Je vais décrire ses expériences d'abord.

Un monocristal de cet alliage en forme de cylindre est ajusté de façon à avoir la direction (110) parallèle au faisceau incident. La photographie Laue montre des raies commençant dans le voisinage de la tache centrale et suivant les directions des zones principales. Ces raies n'ont rien à faire avec l'astérisme, avec lequel elles ont une certaine ressemblance, ne se présentant jamais dans l'aluminium. On peut les voir une heure après la trempe, mais après 24 h à la température ordinaire, elles deviennent beaucoup plus intenses et plus nettes (*fig.* 5). Après 24 jours à 150°, les raies se rétrécissent en formant de petits arcs, qui deviennent plus distincts avec le temps.

Si maintenant l'on prend un cristal, complètement durci à 16°, et qu'on le chauffe à 200°, la dureté tombe en quelques minutes presque à la valeur qu'on eût trouvée immédiatement après la trempe. Les raies disparaissent presque entièrement. Après 20 min à 200°, l'alliage ayant commencé à se durcir de nouveau, les raies reparaissent, en forme étroite. Avec le temps elles deviennent plus intenses, et après que la dureté a dépassé le maximum, chaque raie commence à se résoudre en deux taches mal définies, dont l'extérieur s'affaiblit pendant que l'intérieur devient plus intense. Après 24 h ces taches se noircissent et de nouvelles taches font leur apparition, que nous allons considérer plus tard.

Les traînées ont une intensité assez faible. Pour les mieux montrer en projection, M. Preston a répété les expériences en employant la radiation caractéristique de l'argent. On obtient ainsi des raies beaucoup plus intenses. Elles ont leur origine dans les réseaux à deux dimensions, orientés selon les plans cubiques du réseau de l'aluminium. Il faut supposer qu'il existe, sur ces plans, des régions où les atomes de cuivre se trouvent concentrés. La distance entre deux couches successives doit être un peu moindre que dans le réseau normal, parce que le cuivre en solution solide amène une légère contraction de l'aluminium. Le pouvoir dispersant supérieur du cuivre, combiné avec cette diminution de la maille, fait naître les raies observées.

Dans un monocristal de l'alliage en cours de durcissement, il y a donc trois séries de ces agrégations d'atomes, suivant chacun des plans (100). Les diagrammes donnent la possibilité de calculer, au moins approximativement, les dimensions de ces amas. En utilisant les diagrammes par oscillation, et en employant la radiation monochromatique du cuivre, on a obtenu des résultats qui indiquent que chaque agrégation a une épaisseur de moins de cinq couches d'atomes, et probablement pas plus de deux. Quant à leur étendue, il paraît qu'après quelques heures seulement à la température atmosphérique les amas ont une largeur d'environ 10 diamètres atomiques. Ils disparaissent pendant le chauffage à 200°, et quand ils reparaissent leur largeur doit être environ cent fois plus grande, disons 10^3 diamètres atomiques. Il faut admettre que les plus petits amas qui ont été formés à basse température rentrent en solution à 200°, et que seuls les plus grands ont la possibilité de croître.

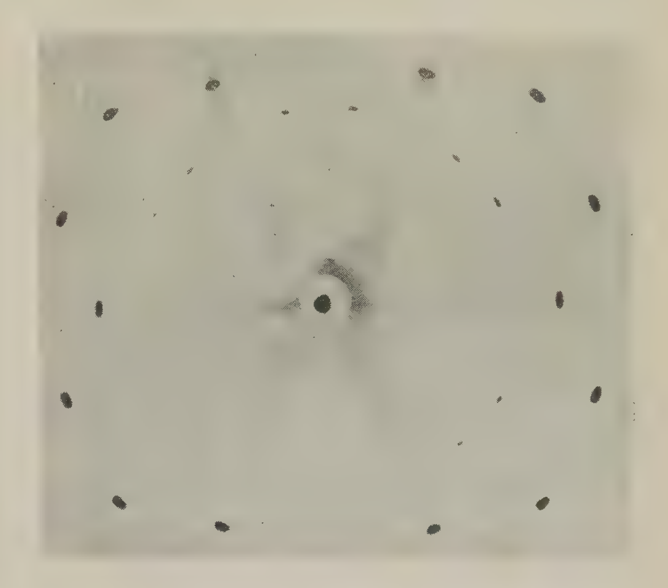


Fig. 5. — Alliage d'aluminium à 4 pour 100 de cuivre, 24 h à 16°
Diagramme Laue (Preston).

Il est du plus haut intérêt que les belles expériences de M. Guinier, faites avec une technique tout à fait distincte, aboutissent à un résultat presque identique. Il a trouvé que « les amas doivent être en majeure partie formés d'une à deux couches d'atomes », et qu'ils ont un diamètre d'environ 30 diamètres atomiques après chauffage à 100°.

En chauffant plus longtemps, ou en élevant la température, l'épaisseur des amas devient plus grande, en même temps qu'ils deviennent moins réguliers. Après 19 jours à 200°, les traînées ont disparu, et en leur place on trouve des taches, correspondant à une nouvelle phase (*fig.* 6). Pendant les premières étapes, on ne peut pas appliquer la loi des phases. Les petites agrégations ne constituent pas encore une phase distincte. Nous nous trouvons dans un « pays limitrophe », où les postulats de la loi des phases ne sont plus valides, les volumes considérés étant de dimensions voisines de celles des atomes eux-mêmes.

Après le traitement de l'alliage à 4 pour 100 de cuivre pendant 19 jours à 200°, les nouvelles taches

sont assez bien développées pour permettre une analyse complète de la structure du précipité, dont les particules sont maintenant assez grandes pour être regardées comme une phase distincte. Il avait été démontré par Wasserman et Weerts que la phase qui se montre d'abord n'est pas le composé $CuAl_2$ à réseau tétragonal qui est le produit final de la déposition. Ces auteurs ont décrit une phase intermédiaire à réseau quadratique à maille très grande avec $a = 8,1$ et $c = 11,4$ A. La structure trouvée

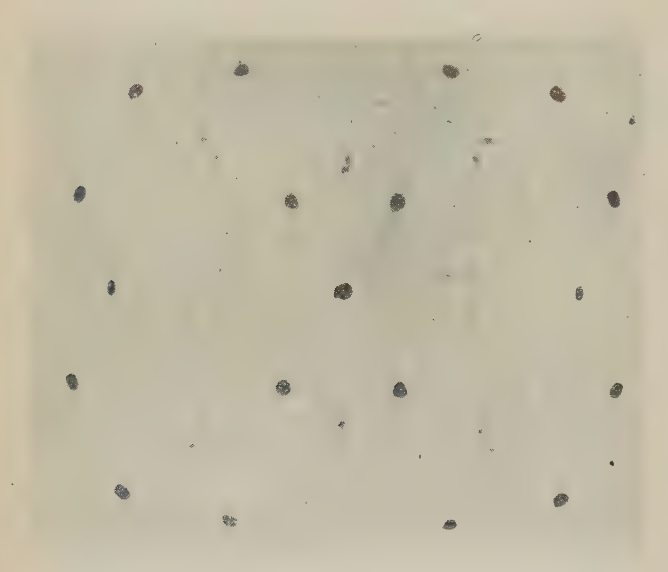


Fig. 6. — Alliage d'aluminium à 4 pour 100 de cuivre, 19 jours à 200°. Diagramme Laue (Preston).

par K. Preston [21] n'est pas la même, quoique l'existence d'une phase de cette structure à quelque étape de la transformation n'est pas exclue. La nouvelle structure est du type fluorine mais ayant un réseau quadratique avec $a = 5,71$ et $c = 1,015$ A, dont la maille contient 4 mol de $CuAl_2$. Quoique le type fluorine se trouve le plus souvent dans les cristaux ioniques, son existence a été reconnue dans les réseaux métalliques en certains cas. Le réseau trouvé ici peut être regardé comme un réseau quadratique centré, la moitié des atomes aux centres des cubes étant absents. Une structure semblable a été décrite pour $AuAl_2$.

A des températures plus élevées, à 350° par exemple, le réseau intermédiaire se transforme en cristaux normaux de $CuAl_2$, mais la transition est lente et la stabilité du constituant intermédiaire quadratique est quelque peu surprenante. Comme les nouveaux cristaux sont intimement liés au réseau de l'aluminium, les plans cubiques (100) des deux réseaux coïncidant, trois séries de cristaux du composé se présentent dans un monocristal d'aluminium, ce qui ajoute considérablement à la difficulté d'interprétation des diagrammes de rayons X.

De telles expériences nous fournissent les moyens d'étudier le procédé du durcissement structural avec beaucoup plus d'exactitude qu'auparavant. Surtout elles rendent possible l'explication des changements de propriétés physiques qui accompagnent les changements de dureté.

L'abaissement de la conductibilité électrique par la formation de petits noyaux épars dans un cristal peut être illustré par une analogie, proposée par M. Mott dans une discussion du travail de Gayler [18]. Dans l'atmosphère, la présence des molécules de la vapeur d'eau ne diminue pas sensiblement la transparence de l'air, tandis que les agglomérations d'un certain ordre, comparable avec les ondes lumineuses, produisent le brouillard. Les agrégations plus grandes, en formant les gouttes de pluie, rendent la transparence. Pareillement, le pouvoir dispersant des groupements d'atomes qui déterminent la résistance électrique est un maximum quand leurs dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde associée avec les électrons dans le réseau, c'est-à-dire d'environ 4 ou 5 diamètres atomiques. L'accord avec les observations de Preston et de Guinier est très satisfaisant. Il reste à déterminer si les propriétés mécaniques (dureté, ténacité, etc.) se laissent ou non expliquer de la même façon.

Au cours de l'examen de l'alliage à 4 pour 100 de cuivre, certaines taches mal définies se présentaient sur les clichés, qu'il était impossible de regarder comme résultant du durcissement [23]. On trouvait même des taches semblables sur des clichés provenant d'un monocristal d'aluminium pur. A 550° elles devenaient beaucoup plus intenses, en même temps que les taches normales du diagramme Laue s'affaiblissaient (*fig.* 7). M. Preston a observé le même phénomène avec des monocristaux du sel marin et de l'oxyde de magnésium (périclase). Avec le diamant, quoiqu'il n'y eut rien à 16°, des taches faibles apparaissaient à 500°. La seule observation antérieure que nous avons pu tracer a été faite par Wadlund sur le sel marin à la température atmosphérique [23]. Aux températures élevées, l'intensité des taches est vraiment remarquable. On peut les obtenir même en employant la radiation monochromatique. Elles sont dues probablement aux oscillations thermiques des atomes dans le réseau, et il faudra une application de la théorie de Debye des chaleurs spécifiques pour en rendre compte. C'est ce qu'on est en train de faire présentement.

La méthode des chaleurs spécifiques, qui a rendu de grands services dans l'étude des transformations ordre-désordre, a été appliquée par Sykes aux recherches sur le durcissement structural [24]. Un alliage d'argent contenant 7,5 pour 100 de cuivre montre après un refroidissement lent une précipitation presque totale du cuivre. En le chauffant, on obtient une courbe qui indique une chaleur spécifique montante jusqu'à une température de 400°, à partir de laquelle la pente devient plus rapide, à

cause de la rentrée en solution des atomes de cuivre. Le même alliage, après trempe à 760°, donne une courbe qui ne se distingue pas de la première jusqu'à 180°, mais alors la chaleur spécifique apparente tombe rapidement, et atteint le zéro à 250°. L'évolution de chaleur due à la séparation du cuivre de la solution solide suffit pour chauffer l'échantillon sans application de chaleur externe; la chaleur spécifique apparente est donc zéro ou négative. A partir de 380°, la courbe monte et s'approche enfin de celle de l'alliage lentement refroidi. La condition de dureté maximum correspond très exactement à la région d'évolution maximum de chaleur.

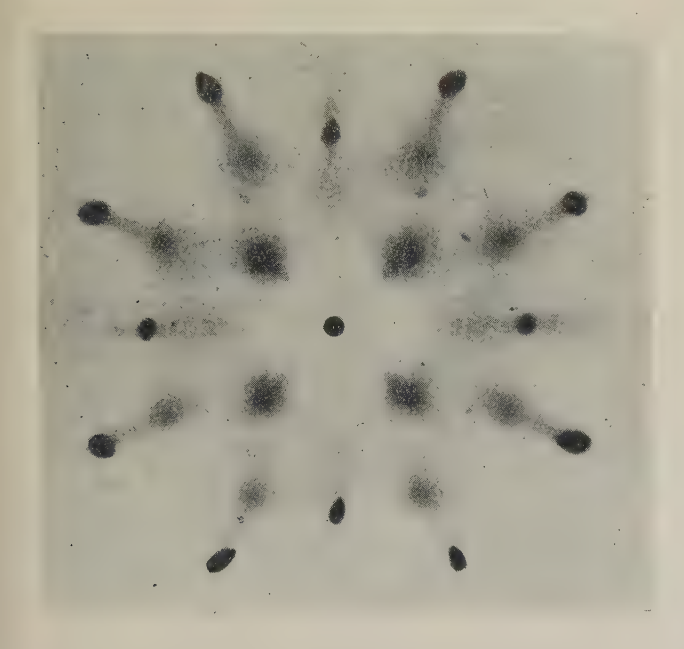


Fig. 7. — Aluminium pur à 550°. Diagramme Laue (Preston).

D'autres alliages donnent des courbes de la même allure, ayant quelquefois des complexités qui demandent une considération détaillée. Comme moyen d'étudier le durcissement structural la méthode souffre évidemment d'un défaut : elle fait nécessairement varier le temps et la température à la fois, et les données sont par conséquent plus difficiles à interpréter que si l'on maintient la température constante pendant les expériences, comme dans les déterminations de la dureté, de la conductibilité électrique, ou des diagrammes par rayons X. Les conclusions ont cependant répandu de la lumière sur le phénomène, et l'on peut en attendre encore.

Au cours de nos études sur les alliages d'aluminium, on a fait une observation d'ordre pratique qui n'est pas sans intérêt [25]. Le raffinage de l'aluminium à l'usine a été poussé si loin que l'on peut obtenir, à un prix peu élevé, du métal ne contenant que 0,004 pour 100 d'impureté. En employant cet aluminium pour la préparation des alliages avec le cuivre, on s'est heurté à une difficulté imprévue. Les alliages coulés et forgés, après avoir été chauffés à 500°, ne se durcissaient que très peu en étant soumis aux traitements ordinaires. Cela s'explique par la mollesse extrême du métal pur. L'enlèvement de quelques millièmes pour 100 de matières étrangères diminue d'une façon remarquable la dureté de l'aluminium. L'alliage coulé contient des cristaux du composé $CuAl_2$, qu'il faut faire entrer en solution pour obtenir un alliage homogène sursaturé après la trempe. Ces cristaux présentent trop peu de surface pour se dissoudre rapidement, et il faut les broyer par le forgeage. L'aluminium mou se déforme si facilement au laminoir ou sous le marteau que l'on trouve les cristaux de $CuAl_2$ presque intacts après l'opération. Il faut un forgeage pour ainsi dire brutal pour les écraser. Cela fait, les alliages se comportent normalement. Je dois ajouter que l'on a aussi remarqué des différences frappantes entre les structures des alliages cuivre-aluminium coulés, faits avec le métal pur et avec le métal ordinaire, qui ne se laissent pas expliquer par les propriétés mécaniques, et la question de leur origine reste encore ouverte.

Conclusions. — Je n'ai pu qu'esquisser quelques directions dans lesquelles les recherches sur les transformations des alliages à l'état solide progressent en ce moment, surtout en Angleterre. Les nouvelles méthodes physiques ont élargi nos moyens d'une façon vraiment remarquable. Il est évident que les événements qui se passent à l'échelle atomique dans une solution solide avec le temps ou en variant avec la température sont responsables des effets à l'échelle macroscopique, qui déterminent les propriétés technologiques des alliages. Ce sont surtout les premières étapes des transformations qu'il faut étudier plus minutieusement, en employant les méthodes physiques les plus raffinées.

Pour les alliages magnétiques qui possèdent un point de Curie dans un régime de température accessible, on peut déterminer le degré d'hétérogénéité et suivre l'homogénéisation par des mesures thermomagnétiques. C'est ce qu'ont fait, d'abord M. Chevenard, dans son étude remarquable des alliages fer-nickel complexes, puis MM. Portevin et Chevenard dans un travail plus approfondi sur l'hétérogénéité [26]. Dans les ferronickels additionnés de carbone, de chrome et de tungstène, le point de Curie se montre très sensible aux variations de composition. Il va sans dire que le dédoublement de l'austénite déplace le point de Curie, mais en outre, dans chaque grain, les couches successives, du centre jusqu'à la périphérie, montrent des points de Curie différents. La courbe thermomagnétique accuse donc une transformation étalée. L'homogénéisation a pour résultat de rendre nette la transformation. C'est un moyen très délicat d'étudier les changements à l'état solide, qui ne s'applique qu'à un nombre restreint

d'alliages, mais qui présente un intérêt exceptionnel, tant pratique que théorique.

La séparation d'un constituant d'une solution solide, que ce soit la cristallisation d'une nouvelle phase comme dans les alliages cuivre-zinc $\alpha + \beta$ ou dans les aciers hypoeutectoïdes; la précipitation de particules très petites comme dans les alliages légers de l'aluminium; ou la formation d'une surstructure, doit commencer par la production de noyaux, qui attirent aussitôt certains atomes du réseau pour former une nouvelle agglomération. C'est l'inverse de la diffusion, dans laquelle l'état final est celui d'une distribution uniforme, et qui, en général, n'est pas réversible. La formation d'un noyau et son accroissement subséquent sont les procédés qu'il faut étudier, non seulement par l'expérience, mais aussi mathématiquement, en calculant les énergies qui y sont engagées, ce qui est rendu possible par les nouvelles vues sur la constitution des solides. C'est une tâche très difficile, mais qui sera accomplie, on ne peut pas en douter, en peu de temps.

Je dois exprimer mes remerciements à la Société Royale de Londres, au Prof. W. L. Bragg, et à MM. Bradley et Preston, pour la permission de reproduire les figures 2 et 7.

Manuscrit reçu le 9 avril 1940.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] C. T. Heycock et F. H. Neville, *Phil. Trans.*, 1903, A, **202**, p. 1.
[2] A. J. Bradley et A. Taylor, *Proc. Roy, Soc.*, 1938, A, **166**, p. 353.
[3] W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott et K. M. Channel-Evans, *Phil. Trans.*, 1934, A, **233**, p. 1.
[4] G. Tammann, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1918, p. 190.
[5] A. J. Bradley et J. W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A, **144**, p. 340.
[6] F. W. Jones et C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A, **161**, p. 440.
[7] C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A, **148**, p. 422.
[8] W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A, **151**, p. 540.
[9] *Intermetallic Compounds*, Londres, 1914.
[10] *Voir* W. Hume-Rothery, *The Structure of Metals and Alloys*, Londres, 1936.
[11] F. Körber, *Stahl u. Eisen*, 1936, **56**, p. 1401.
[12] G. Borelius, C. H. Johannson et J. O. Linde, *Ann. Physik*, 1928 (iv), **86**, p. 291.
[13] G. Sykes et H. Evans, *J. Inst. Metals*, 1936, **58**, p. 255.
[14] P. D. Merica, R. G. Waltenberg et H. Scott, *U.S. Bur. Stand. Sci. Paper*, 1919, **15**, p. 271.
[15] G. Masing, *Wiss. Veröffent. Siemens-Konzern*, 1929, **8**, p. 101.
[16] W. L. Fink et D. W. Smith, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1936, **122**, p. 284.
[17] M. L. V. Gayler, *J. Inst. Metals*, 1922, **28**, p. 213.
[18] M. L. V. Gayler, *J. Inst. Metals*, 1937, **60**, p. 249.
[19] A. Guinier, *Thèse pour le Doctorat*, Paris, 1939; *Nature*, 24 th September 1938; *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, p. 1641. — J. Calvet, P. Jacquet et A. Guinier, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 1972.
[20] G. D. Preston, *Nature*, 24 th September 1938; *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A, **167**, p. 526.
[21] G. D. Preston, *Phil. Mag.*, VII, **26**, p. 855.
[22] G. D. Preston, *Nature*, 14 th January 1939.
[23] A. P. R. Wadlund, *Phys. Rev.*, 1938, II, **53**, p. 843.
[24] N. Swindells et C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A, **168**, p. 237.
[25] M. L. V. Gayler, *J. Inst. Metals*, 1938, **58**, p. 67.
[26] P. Chevenard, *Étude thermomagnétique de l'hétérogénéité des solutions solides. Comptes rendus du XIVe Congrès de Chimie Industrielle*, Paris, 1934.
A. Portevin et P. Chevenard, *Étude de l'hétérogénéité des métaux et alliages. Revue de Métallurgie*, 1934, p. 96.

ONDES SPHÉRIQUES TRANSVERSALES SOLIDES POLARISÉES RECTILIGNEMENT

Par A. FOIX.

Sommaire. — Dans le cas où ces ondes sont divergentes, leur équation permet de voir très simplement comment l'électromagnétisme et l'optique physique peuvent bien se rapporter à des phénomènes de même nature.

Il y a une différence entre ces ondes solides et ce qu'on appelle ondes sphériques naturelles.

L'équation de ces ondes solides divergentes doit être celle des ondes élémentaires dans l'application du principe d'Huygens-Fresnel, ce qui permet, dès lors, d'étudier théoriquement la diffraction en un point *aussi près* ou *aussi loin* que l'on veut de l'onde, c'est-à-dire de l'écran, sans être en *désaccord* avec la théorie électromagnétique de la lumière.

On démontre qu'il existe des ondes solides sphériques transversales dans lesquelles toute surface sphérique solide ayant l'origine pour centre oscille sans déformation [1] autour d'un même axe OZ que nous appellerons *axe de polarisation*. (Il s'agit d'ondes infiniment petites.) On peut dire que de telles ondes sont polarisées rectilignement. Nous étudions ici leur propagation, nos coordonnées sont les coordonnées géographiques, l'axe de polarisation rappelant l'axe du monde.

Ceci posé, u désignant le déplacement en un point d'une sphère d'onde, nous avons trouvé, à partir des lois de l'élasticité,

$$u = \sin\varepsilon \Big[\frac{1}{r^2}\varphi(Vt-r) + \frac{1}{r}\varphi'(Vt-r) + \frac{1}{r^2}\psi(Vt+r) - \frac{1}{r}\psi'(Vt+r)\Big], \qquad (1)$$

t étant le temps, r le rayon de la sphère d'onde et ε la colatitude d'un point de cette dernière [2], tandis que φ et ψ sont des fonctions arbitraires respectivement de $Vt-r$ et de $Vt+r$ et que φ' et ψ' sont leurs dérivées par rapport aux mêmes binômes. Enfin V est la vitesse de propagation des ondes. Évidemment, le déplacement est tangent au parallèle de son point d'application [3].

D'ailleurs, la formule (1) satisfaisant aux équations de la propagation des ondes électromagnétiques

$$\Delta\vec{u} = \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2\vec{u}}{\partial t^2}, \qquad \operatorname{div}\vec{u} = 0, \qquad (2)$$

u peut aussi bien être l'un des deux vecteurs caractérisant ces ondes. Enfin, u devant toujours être fini, et même nul pour $r = 0$, il faut que les fonctions φ et $-\psi$ arbitraires soient les mêmes, d'où [4]

$$u = \sin\varepsilon \Big[\frac{1}{r^2}\varphi(Vt-r) + \frac{1}{r}\varphi'(Vt-r) - \frac{1}{r^2}\varphi(Vt+r) + \frac{1}{r}\varphi'(Vt+r)\Big] \qquad (3)$$

exprimant alors la transformation d'une onde convergente en onde divergente après passage par le foyer.

S'il ne s'agit que d'ondes divergentes produites par exemple par une source placée au centre, on a simplement

$$u = \sin\varepsilon \Big[\frac{1}{r^2}\varphi(Vt-r) + \frac{1}{r}\varphi'(Vt-r)\Big]. \qquad (4)$$

Enfin, s'il s'agit d'ondes à vibrations harmoniques, on a

$$\varphi(Vt) = a\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}Vt + \gamma\right),$$

λ étant la longueur d'onde, tandis que a et γ sont des constantes. De sorte que les formules (3) et (4) deviennent

$$u = \sin\varepsilon \Big\{ \frac{a}{r^2}\sin\Big[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt-r)+\gamma\Big] + \frac{2\pi a}{\lambda r}\cos\Big[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt-r)+\gamma\Big] - \frac{a}{r^2}\sin\Big[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt+r)+\gamma\Big] + \frac{2\pi a}{\lambda r}\cos\Big[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt+r)+\gamma\Big]\Big\} \qquad (5)$$

(1) Comme cela se produit pour les ondes planes.

(2) Autrement dit, ε est l'angle que fait le rayon, qui passe par ce point de l'onde, avec l'axe de polarisation.

(3) Il suffit de le démontrer pour un point de l'équateur, puisque chaque sphère d'onde tourne d'un seul bloc et que, par suite,

$$u_\varepsilon = u_{\text{équateur}}\sin\varepsilon.$$

La déformation se réduit à un cisaillement (c'est-à-dire div. $u = 0$), car il s'agit d'onde de rotation; le glissement est à l'équateur

$$G = \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r}.$$

Les surfaces d'onde sont donc soumises à un effort tangentiel $F = \mu G$, μ étant le module de cisaillement; le mouvement d'un élément de volume de densité ρ, compris entre deux sphères d'onde infiniment voisines, conduit alors à une équation différentielle d'où l'on déduit l'expression à laquelle se réduit (1) pour un point de l'équateur. Je fis cette théorie en 1896, ignorant celle de KIRSCHOFF (*Mathematische Opitk*, 1891, p. 15). Le raisonnement que nous venons de résumer est calqué sur celui que nous avions fait déjà en 1890 pour établir l'équation des ondes dans un fluide parfait, inexactement présentée dans un cours d'acoustique. De là l'identité de l'équation de propagation des ondes sphériques sonores et de celle de $u_{\text{équateur}}$.

(4) En développant, dans cette expression,

$$\varphi(Vt-r), \quad \varphi'(Vt-r), \quad \varphi(Vt+r) \quad \text{et} \quad \varphi'(Vt+r)$$

par la série de Taylor suivant les puissances de r, on a

$$u = \sin\varepsilon\Big\{2\frac{r}{1.2.3}\varphi'''(Vt) + \ldots + (n-1)\frac{r^{n-2)}}{n!}\varphi^{(n)}(Vt)\left[1+(-1)^{(n-1)}\right] + \ldots\Big\},$$

u s'annule donc pour $r = 0$.

et

$$u = \sin\varepsilon \left\{ -\frac{a}{r^2} \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt - r) + \gamma\right] + \frac{2\pi a}{\lambda r}\cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt - r) + \gamma\right]\right\}, \qquad (6)$$

la formule (5) représentant un système d'ondes stationnaires.

Passage d'une onde sphérique par le foyer. — Considérons, sur un même trajet rectiligne AOB, A et B étant de part et d'autre du foyer O.

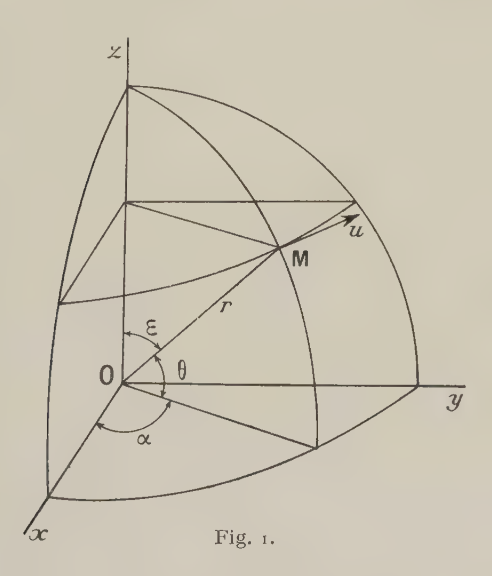


Fig. 1.

1° Une onde convergente harmonique se propageant de A en O, et d'abord en A à une distance r du centre, très grande vis-à-vis de la longueur d'onde. On a alors, d'après (5), en négligeant le terme en $\frac{1}{r^2}$,

$$u_A = \frac{2\pi a}{\lambda r}\cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt + r) + \gamma\right]. \qquad (5')$$

2° L'onde divergente se propageant de O en B qui succède à l'onde convergente précédente. Lorsque cette onde divergente arrive en B à une distance r' également très grande vis-à-vis de λ, nous avons, pour cette onde,

$$u_B = \frac{2\pi a \sin\varepsilon}{\lambda r'}\cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt - r') + \gamma\right] = \frac{2\pi a \sin\varepsilon}{\lambda r'}\cos\left\{\frac{2\pi}{\lambda}[Vt + r - (r + r')] + \gamma\right\}. \qquad (5'')$$

Comparons les phases de ces deux ondes à celle d'une onde plane allant de A en B. Les points A et B étant de part et d'autre de O, les sens positifs de u_A et de u_B sont opposés, puisqu'ils doivent correspondre à un même sens de rotation. Il en résulte que pour faire la comparaison précédente il faut, dans (5″), changer u_B en $-u_B$. Le passage par le foyer est donc accompagné d'un changement de signe, c'est-à-dire pour une vibration harmonique, d'une avance de marche d'une demi-longueur d'onde. On arrive donc au même résultat que celui de Gouy dont les formules se déduisent des nôtres en y faisant $\sin\varepsilon = 1$, mais qui, de ce fait, ne satisfont pas à la condition (2) de divergence nulle. Gouy a retrouvé expérimentalement cette avance de marche [5], vérifiant ainsi les formules (3) et (5). Voici d'autre part une vérification particulière de la formule (6) :

Appliquons cette formule à des ondes électromagnétiques très près du centre de façon que $\frac{r}{\lambda}$ soit négligeable, nous retrouvons les formules de l'état stationnaire; celle de Laplace ou celle du potentiel vecteur suivant que la source est un élément de courant

$$i\,ds = a \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} Vt + \gamma\right)$$

ou un aimant élémentaire de moment

$$M = -a\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} Vt + \gamma\right)$$

parallèles à l'axe de polarisation. On arrive au même résultat pour une distance quelconque en supposant que dans la formule (6) la fréquence devient de plus en plus petite.

Appliquée aux ondes lumineuses où, au contraire, $\frac{\lambda}{r}$ est négligeable, la formule (6) donne

$$u = \frac{2\pi a \sin\varepsilon}{\lambda r}\sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt - r) + \gamma + \frac{\pi}{2}\right]. \qquad (7)$$

Dans cette formule (7) est inscrite la loi photométrique. Mais $\sin\varepsilon$ paraît en contradiction avec ce fait que, dans les ondes sphériques lumineuses naturelles, l'intensité est constante sur une même sphère d'onde. C'est l'objection que m'avait faite H. Poincaré il y a plus de quarante ans [6].

Elle est illusoire, car cette propriété de la lumière

[5] Il est vrai avec de la lumière naturelle considérée actuellement comme de la lumière polarisée dont l'état de polarisation change constamment. De sorte que $\sin\varepsilon$ doit être remplacé dans (5′) et (5″) par la moyenne quadratique de $\sin\varepsilon$ quand l'axe de polarisation prend toutes les positions dans l'espace, c'est-à-dire par $\sqrt{\frac{2}{3}}$. Ce qui justifie dans une certaine mesure les expressions adoptées par Gouy. En fait, ce qu'on appelle communément lumière naturelle ne constitue pas véritablement des ondes, mais un effet moyen d'une succession de trains d'ondes différemment polarisées. C'est ce que ne remarque pas Gouy. En traitant ces ondes naturelles comme de véritables ondes sur lesquelles l'intensité serait constante, il est en contradiction avec la théorie électromagnétique de la lumière : *L'intensité à la surface d'une onde sphérique à vibrations rectilignes transversales ne peut pas être constante en tous les points de cette onde.*

[6] J'avais communiqué mes calculs à H. Poincaré en mai 1896. Ses deux réponses datent de juillet et août 1896.

naturelle est un effet moyen, l'état de polarisation changeant constamment (Cf. note p. 312). *D'ailleurs, la proportionnalité de l'intensité à* $\sin^2 \varepsilon$ *se retrouve dans certaines propriétés des ondes divergentes lumineuses que l'on peut produire par réfraction à travers une lentille.* Voici, par exemple, le cas d'une onde plane polarisée rectilignement tombant normalement sur la surface plane d'une lentille plan-concave.

Nous montrons d'abord que la *direction de la vibration électrique à la surface d'une onde plane réfractée est l'intersection du plan de cette onde et du plan de vibration relatif à l'onde incidente correspondante.*

En effet, d'après la théorie de la réfraction vitreuse le rapport de l'amplitude de la vibration réfractée à celle de la vibration incidente est :

1° Dans le cas de vibrations perpendiculaires au plan d'incidence et pour *un rayon passant du verre dans l'air*

$$b = \frac{2 \cos i \sin r}{\sin (i + r)},$$

i et r étant les angles d'incidence et de réfraction, $r > i$.

2° Dans le cas de vibrations parallèles au plan d'incidence

$$b' = \frac{2 \cos i \sin r}{\sin (i + r) \cos (i - r)}.$$

On en déduit

$$b = b' \cos (i - r).$$

Soient maintenant xOy et xOy' les plans de l'onde incidente et de l'onde réfractée, yOy' le plan d'incidence (Ox est perpendiculaire à ce plan). Soit enfin Oz la direction de propagation de l'onde incidente, OV étant la vibration incidente de zOV le plan de vibration incident.

Décomposons la vibration OV en deux autres, OA perpendiculaire au plan d'incidence et OB dans ce plan. Considérons de même les deux composantes OA′ et OB′ suivant Ox et Oy' de la vibration réfractée OV′, nous avons, d'après les formules précédentes,

$$\overline{OA'} = \overline{OA} \cdot b = \overline{OA} \cdot b' \cos (i - r),$$
$$\overline{OB'} = \overline{OB} \cdot b'.$$

Projetons le rectangle A′V′B′O sur le plan de l'onde incidente xOy, on obtient $A'V_1B_1O$.

Les composantes de OV_1 sont alors, d'une part,

$$\overline{OA'} = \overline{OA} \cdot b' \cos (i - r)$$

et, d'autre part, la projection de OB′ sur Oy, soit

$$\overline{OB_1} = \overline{OB'} \cos (i - r) = \overline{OB} \cdot b' \cos (i - r).$$

Donc

$$\frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = \frac{\overline{OB_1}}{\overline{OB}};$$

OV_1 est donc dans la direction de OV. Par conséquent OV′ est à l'intersection du plan de l'onde réfractée et du plan de vibration incident *qui est ici le plan projetant.*

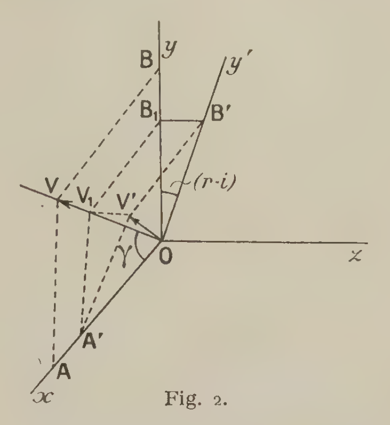


Fig. 2.

Calculons encore OV′, on a

$$\overline{OV'}^2 = \overline{OB'}^2 + \overline{OA'}^2 = \overline{OB}^2 \cdot b'^2 + \overline{OA}^2 \cdot b'^2 \cos^2 (i - r),$$
$$\overline{OA} = \overline{OV} \cdot \cos \gamma, \qquad \overline{OB} = \overline{OV} \cdot \sin \gamma,$$

γ étant l'angle xOV. On en déduit

$$\overline{OV'}^2 = \overline{OV}^2 \cdot b'^2 [\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma \cos^2 (i - r)]$$

ou

$$\overline{OV'}^2 = \frac{4 \cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2 (i + r) \cos^2 (i - r)} [\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma \cos^2 (i - r)] \cdot \overline{OV}^2. \qquad (8)$$

Ceci posé, nous remarquons que l'onde incidente, sur la face courbe de la lentille, onde qui provient déjà d'une première réfraction sur la face plane de cette lentille, est plane et rectilignement polarisée comme l'onde primitive, et que l'intensité lumineuse est simplement réduite dans le rapport de n^2 à $(n + 1)^2$, n étant l'indice du verre. En chaque point de la surface courbe de la lentille, la direction de la vibration réfractée émergente est l'intersection du plan tangent à la sphère d'onde réfractée et du plan de vibration incident. Celui-ci ayant une direction fixe, l'onde réfractée est polarisée selon notre définition parallèlement à un plan fixe.

Soit xPy le plan de l'onde incidente passant par le point M d'incidence sur la face courbe de la lentille, PF l'axe principal, F le foyer principal [7].

Le point M étant commun à l'onde plane incidente et à l'onde sphérique réfractée émergente, FM prolongée est le rayon réfracté correspondant et MPF est le plan d'incidence, le rayon incident, non figuré, étant parallèle à PF. Supposons que

(7) Plus exactement F est le point de rencontre du rayon réfracté émergeant avec l'axe principal, point qui est toujours le même lorsque i et r sont constants : remarque qui aura plus loin son utilité.

sur l'onde incidente les vibrations soient parallèles à Px, xPF sera le plan équateur. Dans le plan de l'onde, menons Py perpendiculaire à Px, Py sera parallèle à l'axe de polarisation, et l'angle MPy est égal à l'angle γ de la figure précédente. En effet, MP, intersection de l'onde plane incidente et du plan d'incidence MPF, fait avec la vibration incidente l'angle

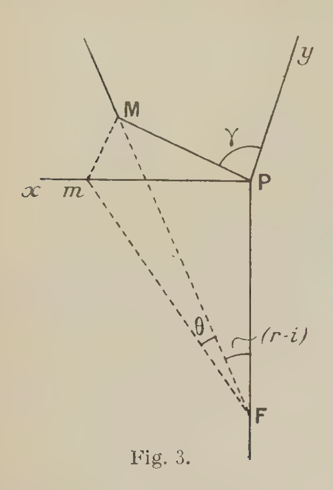


Fig. 3.

$$\mathrm{MP}x = 90^{\circ} - \gamma$$

car, d'après la figure précédente, la vibration incidente OV fait l'angle γ avec la normale Ox au plan d'incidence, ou l'angle $90^{\circ} - \gamma$ avec le plan d'incidence, c'est précisément l'angle MPx de la figure 3.

Enfin, menons Mm perpendiculaire à Px, l'angle MFm = θ est l'angle du rayon réfracté et de l'équateur, c'est la latitude du point M sur la sphère d'onde polarisée émergente; on a donc,

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \varepsilon.$$

Tout ceci étant établi, appliquons la formule (8), qui nous donne $\overline{\mathrm{OV}'^2}$, c'est-à-dire une quantité proportionnelle à l'intensité lumineuse sur l'onde sphérique émergente, on a

$$\begin{aligned}\overline{\mathrm{OV}'^2} &= \frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)}[\sin^2\gamma + \cos^2\gamma\cos^2(i-r)]\cdot\overline{\mathrm{OV}^2} \\ &= \frac{4\cos^2 i \sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)}[1 - \cos^2\gamma\sin^2(i-r)]\cdot\overline{\mathrm{OV}^2}.\end{aligned}$$

Mais le trièdre FMPm rectangle suivant le dièdre d'arête Fm, projection de MF sur l'équateur xPF, nous donne, en remarquant que l'angle MFP $= r - i$, que l'angle dièdre d'arête PF est égal à $\frac{\pi}{2} - \gamma$, et qu'enfin, dans ce trièdre, les sinus des angles des faces sont proportionnels aux sinus des angles dièdres opposés

$$\frac{\sin\theta}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right)} = \frac{\sin(r-i)}{\sin\frac{\pi}{2}} \quad \text{ou} \quad \cos\gamma\sin(r-i) = \sin\theta,$$

d'où

$$\begin{aligned}\overline{\mathrm{OV}'^2} &= \frac{4\cos^2 i\sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)}(1-\sin^2\theta)\cdot\overline{\mathrm{OV}^2} \\ &= \frac{4\cos^2 i\sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)}\cos^2\theta\cdot\overline{\mathrm{OV}^2} \\ &= \frac{4\cos^2 i\sin^2 r}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)}\sin^2\varepsilon\cdot\overline{\mathrm{OV}^2}\end{aligned}$$

et, en remarquant que $\overline{\mathrm{OV}^2}$ est constant et que, pour tous les points tels que M qui sont à l'intersection de la face courbe de la lentille et de l'onde plane Pxy, on a i = const., r = const., et qu'ainsi le facteur multiplicateur de $\sin^2\varepsilon$ est constant, qu'enfin ces *différents points sont bien sur une même onde sphérique*, *on voit que l'intensité est bien de l'un à l'autre proportionnelle à* $\sin^2\varepsilon$ (8).

L'objection de H. Poincaré n'est donc pas valable (9).

En résumé, ce facteur $\sin\varepsilon$ que l'on retrouve aussi bien en Électromagnétisme qu'en Optique, sert de trait d'union entre ces deux sortes de phénomènes et révèle un même mécanisme de propagation défini par la formule (6). Ce facteur $\sin\varepsilon$ ne dépend pas de la fréquence qui, pour les phénomènes électromagnétiques, est nulle ou relativement faible, tandis que celle de la lumière est toujours très élevée. La formule (6), par son second facteur qui, au contraire, dépend essentiellement de la fréquence, nous fait comprendre l'effet de variation de celle-ci, de cette métamorphose, peut-on dire qu'est le passage de l'électromagnétisme à la lumière.

Le doublet de Hertz produit également, comme on sait, une onde représentée par l'expression (6).

(8) Nous insistons sur ce fait que les points en question sont sur une même onde rigoureusement sphérique. Pour des points correspondant à des incidences différentes, on trouve que l'intensité varie encore de l'un à l'autre à peu près comme $\sin^2\varepsilon$, l'erreur étant déjà de 5/100e quand l'angle d'incidence atteint 10°, cela pourrait-on croire parce que, pour ces points, l'onde n'est pas rigoureusement sphérique. Mais, même dans le cas où la lentille est supposée avoir un foyer principal rigoureux, les choses se compliquent. La vibration, en un point de la surface des ondes sphériques rigoureuses est, en admettant la loi photométrique :

$$u = \frac{2\cos i\sin r}{\sin(i+r)\cos(i-r)}\,\frac{\rho\sin\varepsilon}{R}\sin\frac{2\pi}{\lambda}\left[Vt - R + \rho - \frac{\lambda}{4}\right],$$

R étant le rayon de l'onde et ρ la longueur du rayon lumineux du point correspondant, depuis son émergence sur la surface courbe de la lentille jusqu'au foyer, tandis que i et r sont toujours les angles d'incidence et de réfraction de ce rayon sur cette face courbe. La condition de stigmatisme de la lentille donne

$$\rho = f\frac{n-1}{n\cos(i-r)-1},$$

f étant la distance focale principale et n l'indice du verre. Dès lors, u n'est proportionnel à $\sin\varepsilon$ que pour i constant. Pour i variable, l'expression de la vibration relève de solutions sphériques plus générales. (*Cf.* Born, *Optik*, et *Handbuch der physik*). Dans tous les cas nous voyons bien que l'intensité à la surface des ondes sphériques polarisées n'a pas l'uniformité que lui supposait H. Poincaré.

(9) Nous avons voulu voir ce que dit H. Poincaré au sujet des ondes sphériques dans son traité sur la théorie mathématique de la lumière : lorsqu'il arrive (2, p. 101) à l'équation de Hertz, qui est précisément l'équation (6) de ce texte, Poincaré formule encore la même objection que celle qu'il m'adressait cinq ans plus tard quand je lui faisais part de mon travail : « La distribution très particulière que vous supposez est évidemment possible, mais ce n'est pas celle qui est réalisée dans les ondes sphériques lumineuses naturelles, car l'intensité n'y est pas uniforme, elle est proportionnelle au carré de la distance à l'axe de rotation. » L'erreur surprenante de H. Poincaré est aussi, comme nous l'avons déjà dit, celle de Gouy et de quelques physiciens.

Le principe d'Huygens et les ondes sphériques solides. — On peut montrer que la formule (4), équation de propagation des ondes sphériques solides, peut être utilisée dans l'application du principe d'Huygens à une onde plane à polarisation rectiligne, et conduit rigoureusement aux lois de propagation de cette onde plane. Autrement dit, si la vibration sur l'onde plane est $F(Vt)$, on trouve qu'en un point à la distance l de l'onde, la vibration résultante envoyée par l'ensemble des ondes élémentaires est $F(Vt-l)$ *rigoureusement*, $F(Vt)$ *étant arbitraire et* l *aussi grand ou aussi petit que l'on veut.*

Voici cette démonstration :

Soit A le plan de l'onde sur laquelle la vibration est

$$U = F(Vt)$$

supposée parallèle à l'axe OX des coordonnées rectangulaires OX, OY situées dans ce plan. Les ondes se propageant dans le sens de la normale OP au plan A, la vibration U' en un point P tel que $OP = l$ est dirigée suivant PX_1 parallèle à OX.

Soit $d\sigma$ un élément infiniment petit de A ayant le point M pour sommet. Par raison de symétrie, l'onde sphérique élémentaire, émise par cet élément, doit avoir un équateur parallèle au plan POX. Son axe de polarisation Mm est donc perpendiculaire à OX, et la latitude $\theta = \frac{\pi}{2} - \varepsilon$ pour la vibration u_θ relative à cette onde élémentaire qui arrive en P est $\widehat{mPM}$. Cette vibration u_θ doit d'ailleurs être proportionnelle à $d\sigma$ et, par suite, d'après (4), de la forme

$$u_\theta = u_\varepsilon = \sin\varepsilon \left[\frac{\varphi(Vt-r)}{r^2} + \frac{\varphi'(Vt-r)}{r}\right] d\sigma$$
$$= \cos\theta \left[\frac{\varphi(Vt-r)}{r^2} + \frac{\varphi'(Vt-r)}{r}\right] d\sigma,$$

r étant la distance PM et $\varphi(Vt-r)$ une certaine fonction à déterminer de façon que la vibration résultante soit $F(Vt-l)$. Ajoutons enfin que u_θ qui est dans le plan POX, doit être perpendiculaire à mP et doit faire un angle aigu, β, avec PX_1.

La résultante des vibrations élémentaires telles que u_θ, dues à tous les éléments du plan A, est, par raison de symétrie, dirigée suivant PX_1. Pour avoir sa valeur il suffit donc de faire la somme des projections

$$u_\theta \cos\beta = d\sigma \cos\theta \cos\beta \left[\frac{\varphi(Vt-r)}{r^2} + \frac{\varphi'(Vt-r)}{r}\right]$$

relatives à tous les éléments $d\sigma$ du plan A. Mais le trièdre rectangle POmM nous donne, δ étant l'angle OPM,

$$\cos\delta = \cos\theta \cos\beta,$$

d'où

$$u_\theta \cos\beta = d\sigma \cos\delta \left[\frac{\varphi(Vt-r)}{r^2} + \frac{\varphi'(Vt-r)}{r}\right].$$

Représentons chaque point M du plan par ses coordonnées polaires, $\rho = OM$ et $\omega = \widehat{XOM}$. Il vient

$$d\sigma = \rho\, d\rho\, d\omega = r\, dr\, d\omega,$$

puisque $r^2 = \rho^2 + l^2$ et que l est constant.

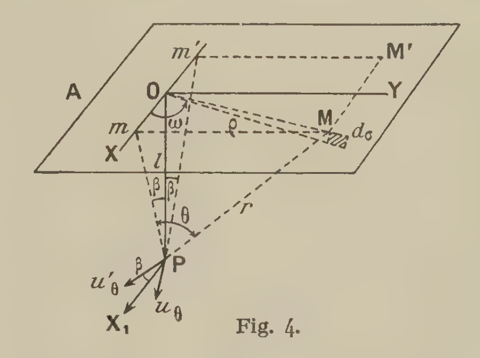


Fig. 4.

D'autre part, $\cos\delta = \frac{l}{r}$, il vient donc

$$u_\theta \cos\beta = d\omega\, r\, dr\, \frac{l}{r} \left[\frac{\varphi(Vt-r)}{r^2} + \frac{\varphi'(Vt-r)}{r}\right]$$
$$= l\, d\omega \left\{-\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{1}{r}\varphi(Vt-r)\right]\right\} dr.$$

On en déduit, pour la résultante,

$$U'_1 = l \int_0^{2\pi} d\omega \int_l^{\infty} -\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{\varphi(Vt-r)}{r}\right] dr$$
$$= 2\pi l \left[\frac{\varphi(Vt-l)}{l} - \frac{\varphi(Vt-\infty)}{\infty}\right],$$

$\varphi(Vt-r)$ étant toujours finie (c'est ordinairement une fonction périodique, dans tous les cas c'est une fonction définie pour un intervalle fini de la variable), on a

$$\frac{\varphi(Vt-\infty)}{\infty} = 0,$$

et, par suite,

$$U'_1 = 2\pi\varphi(Vt-l).$$

Pour que $U'_1 = U'$, il faut que l'on ait

$$\varphi(Vt-l) = \frac{1}{2\pi} F(Vt-l),$$

ainsi que l'admettait Fresnel. La vérification de la propagation des ondes planes est donc rigoureuse [10].

[10] Dans l'application du principe d'Huygens, on sait que pour obtenir les lois exactes de la propagation, il faut attribuer aux ondes élémentaires une phase avancée de $\frac{\pi}{2}$ sur celle de l'onde origine. C'est cette difficulté qui a conduit Gouy à découvrir l'avance de marche au foyer. Notre équation (6), que donne (4) lorsqu'il s'agit d'ondes harmoniques, en fournit une explication théorique puisque, pour $\frac{r}{\lambda}$ très grand, elle se réduit à

$$u = \frac{2\pi a \sin\varepsilon}{\lambda r} \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(Vt-r) + \frac{\pi}{2} + \gamma\right].$$

On voit qu'en employant la formule (4), il n'y a pas à introduire un changement de phase inexplicable; il n'y a pas non plus de *restriction à faire sur la distance à laquelle se produit l'effet de diffraction que l'on veut calculer.*

On peut dire que le calcul précédent démontre le principe de Huygens-Fresnel pour le cas des ondes planes *sans aucune restriction quant à la distance à laquelle on l'applique*, et tel que l'a formulé Fresnel. Il est d'ailleurs facile de généraliser cette démonstration du principe d'Huygens-Fresnel pour une surface quelconque : il suffit de compléter celle qu'en donne H. Poincaré (11) en prenant le rotationnel sous les signes $\int$ du résultat auquel il arrive, le champ des intégrales qui y figurent étant invariable dans chaque cas. Le principe devient aussitôt évident quel que soit l'ordre de grandeur de $\frac{\lambda}{r}$. Réciproquement, si l'on admet ledit principe, on a là un contrôle de la formule (4).

Analogie avec les ondes électromagnétiques. — On sait que, dans les ondes électromagnétiques, il y a à la fois propagation d'un vecteur magnétique et d'un vecteur électrique induit par le premier ou réciproquement. Nous avons vu que l'un ou l'autre de ces deux champs, suivant la nature de la source radiante, est donné par la formule (6) et nous avons désigné ce champ par u. L'autre champ consécutif U est tangent au méridien correspondant lorsque $\frac{\lambda}{r}$ est négligeable. Son expression se déduit de celle de u par un calcul classique. On obtient ainsi

$$U = \frac{2\pi a \sin\varepsilon}{K\lambda V r} \sin\frac{2\pi}{\lambda}(Vt - r),$$

K étant la constante diélectrique, et en faisant dans la formule (6) $\gamma = \frac{\pi}{2}$ pour simplifier. En appliquant cette dernière expression à la diffusion de la lumière, on trouve, par un calcul classique encore, la formule bien connue de Lord Rayleigh.

Conclusions. — La formule (1) n'est évidemment qu'une solution particulière des équations différentielles (2) de la propagation des ondes électromagnétiques; elle en est même la solution sphérique la plus simple. Cette formule (1) définit à la surface des ondes sphériques la distribution de l'énergie qui se rapproche le plus possible de celle des ondes planes. Comme pour ces dernières chaque surface d'onde glisse en quelque sorte sur la voisine si l'on assimile le vecteur électrique ou le vecteur magnétique suivant le cas, à un déplacement vibratoire. Cette formule exprime la propagation des ondes sphériques polarisées rectilignement toutes les fois que celle-ci n'est pas gênée, soit par des réflexions, soit par des réfractions, soit encore par des diffractions, auquel cas il faut faire appel à des solutions plus générales, mais aussi plus compliquées, des dites équations différentielles. Nous avons d'ailleurs vu que cette formule, ou celles (4) et (6) qui en dérivent, peut être utilisée dans l'application du principe de Huygens-Fresnel qui permet parfois, comme en diffraction, d'éviter les dites solutions générales si compliquées. Enfin, *fait capital* à notre avis, *les formules* (4) *et* (6) *expliquent « merveilleusement » cet effet de la variation de fréquence, cette métamorphose qu'est le passage de l'électromagnétisme à l'optique physique :* elles en sont, en quelque sorte, le trait d'union. Le facteur sin ε indépendant de la fréquence que l'on retrouve dans les lois élémentaires de ces deux parties si différentes de la physique montre bien qu'il s'agit toujours de la même chose.

L'importance, la nécessité de la considération de ces ondes solides s'impose donc : faute d'en tenir compte *la théorie classique de la diffraction est en désaccord avec la théorie électromagnétique de la lumière.*

Manuscrit reçu le 1er avril 1940.

(11) La démonstration de H. Poincaré se rapporte à un vecteur divergent — qu'il appelle potentiel lumineux —, au lieu de se rapporter au vecteur lumineux de divergence nulle qui en est le rotationnel (*Théorie mathématique de la lumière*, **2**, Chap. VII, § **98**, p. 141 et suiv.).

DÉPHASEUR DE CHOCS NON PÉRIODIQUES

Par Roland MAZE.
Laboratoire de Chimie physique.

Sommaire. — Description d'un appareil, utilisé dans l'étude des grandes gerbes de rayons cosmiques, et destiné à introduire un retard réglable dans le circuit d'un compteur. Autres emplois possibles de l'appareil.

Il a été publié, dans le *Journal de Physique* du mois d'avril 1938, la description d'un appareil sélecteur de coïncidences dont le pouvoir séparateur est déterminé par un temps de résolution de 10^{-6} sec.

Les systèmes relaxateurs à deux pentodes composant le premier étage de l'appareil peuvent être excités, soit directement par les compteurs de Geiger et Müller, soit par une impulsion provenant d'un circuit intermédiaire.

Il peut arriver que l'excitation des relaxateurs n'ait pas lieu en même temps lors du passage simultané de particules ionisantes dans les compteurs, mais avec un décalage de temps supérieur au temps de résolution, tel que la production d'une coïncidence soit impossible.

Ce cas s'est présenté en particulier pour l'étude des grandes gerbes cosmiques, où nous devions placer un compteur près du sélecteur et l'autre à une distance de 300 m. Afin de remédier à ces inconvénients, il a été réalisé un appareil déphaseur de chocs pouvant introduire dans les circuits un retard réglable par le jeu de condensateurs variables.

Pour l'enregistrement de coïncidences doubles, l'appareil se compose de deux circuits identiques alimentés par les mêmes sources.

Chaque circuit (*fig.* 1) composé de deux pentodes, l'une ouverte, l'autre bloquée, s'insère entre le compteur asservi par un relaxateur individuel et le relaxateur de l'appareil à coïncidence.

La grille de la première lampe, légèrement couplée à la grille de la lampe ouverte du relaxateur individuel, reçoit des impulsions négatives, la plaque de la dernière lampe couplée à la grille de la lampe ouverte du relaxateur de l'appareil à coïncidence excite ce dernier par des impulsions également négatives.

Le condensateur *C* fait varier la constante de temps du circuit plaque de la première pentode, donc la pente de la courbe de charge, tandis que le potentiomètre de grille de la seconde pentode règle la marge de potentiel nécessaire pour que la lampe s'ouvre; le jeu de ces deux variables, et en particulier du condensateur, permet de régler le retard recherché entre le choc à l'entrée et le choc à la sortie du circuit.

L'expérience montre que si le condensateur est à progression linéaire, la variation du retard l'est aussi.

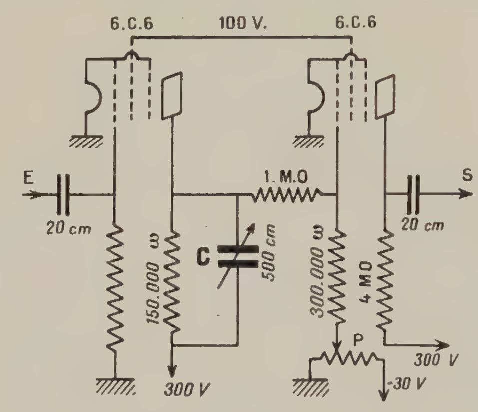


Fig. 1. — Principe du circuit déphaseur.

Utilisée comme l'indique la figure 2, la plage de réglage, pour avoir des coïncidences, est d'autant plus petite que le retard maximum du déphaseur et le pouvoir séparateur du sélecteur sont grands.

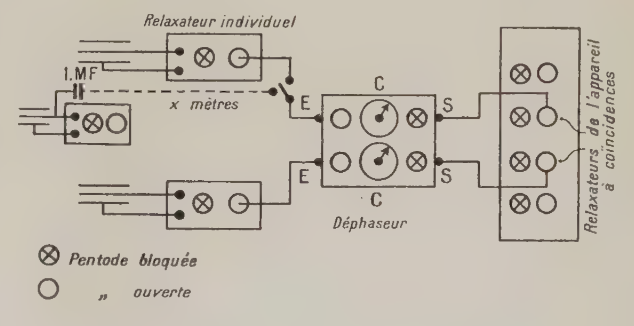


Fig. 2. — Exemple d'utilisation du déphaseur.

Si, en pratique, ce système peut être modifié, il faut toutefois éviter l'emploi de tubes à gaz dont l'inertie est trop grande et le fonctionnement irrégulier, ainsi que le procédé inverse qui consisterait à décharger un condensateur variable à travers la

résistance interne d'une lampe, nécessitant une polarisation supplémentaire, source de déréglage.

Avec les valeurs données, les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes : retard résiduel 10^{-6} sec, retard maximum $3{,}6 . 10^{-5}$ sec, plage de réglage 5 degrés, pour un temps de résolution du sélecteur de 10^{-6} sec.

Une fois déterminé, le réglage ne présente pas de dérive, grâce à l'emploi des deux circuits identiques, même pour des variations de tensions de 40/100e ou en période de chauffage des lampes.

Les applications sont les suivantes :

Étude directe du pouvoir séparateur d'un appareil sélecteur de coïncidences;

Comptage direct des coïncidences fortuites par élimination des coïncidences vraies;

Étude du temps de latence des compteurs pour différents gaz;

Étude de l'extension des grandes gerbes cosmiques.

L'appareil pourrait permettre la mesure des périodes d'éléments métastables comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} sec.

La figure 2 montre l'utilisation pratique du déphaseur double : bien que l'appareil à coïncidence à grand pouvoir de résolution enregistre le comptage individuel des compteurs, il n'enregistrera les coïncidences vraies à petite distance que si les deux circuits présentent le même retard, c'est-à-dire si les capacités variables C et les polarisations P ont la même valeur, et pour une grande différence de distance, par un léger décalage d'une des capacités.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1939.

SUR LE NOUVEL ÉTALON INTERNATIONAL DE RADIUM

Par Mlle C. CHAMIÉ.
Institut du Radium.

Sommaire. — Cet article contient des renseignements concernant l'Étalon international de radium de 1912 et l'Étalon international de Radium nouveau qui a remplacé l'ancien. Le rapport des rayons γ de l'Étalon nouveau à l'ancien est : 1,023, il est de 0,2 pour 100 supérieur au rapport des poids des deux étalons.

J'ai été chargée, par les membres français de la Commission internationale des Étalons de Radium « Radium Standard Commission » d'établir le rapport des rayons γ du nouvel étalon international de Radium aux rayons γ de l'étalon ancien et de publier les résultats des mesures, ainsi que les renseignements relatifs à ces étalons.

1. **Historique.** — Le Congrès de Radiologie et d'Électricité de Bruxelles en 1910 avait décidé de créer un étalon de Radium et avait choisi une Commission internationale pour s'en occuper. Cette Commission avait proposé à Mme Pierre Curie de préparer cet étalon. En août 1911, Mme Pierre Curie avait préparé du chlorure de Ra anhydre très pur provenant du sel qui avait servi pour la détermination du poids atomique du Ra. Le RaD en était séparé en juin et en juillet 1911. La quantité de 21,99 mg de $RaCl^2$, pesée avec grande précision, avait été enfermée dans une ampoule de verre de longueur 32 mm, de diamètre extérieur 1,45 mm, d'épaisseur de paroi 0,27 mm. Admettant pour les poids atomiques Ra = 226,0 et Cl = 35,457, l'étalon de Mme Pierre Curie contenait, en août 1911,

16,74 mg Ra élément, 21,99 mg $RaCl^2$ anhydre.

Cet étalon a été comparé par la Commission internationale en mars 1912, à Paris, à trois étalons de Vienne, préparés par M. O. Hönigschmid, par des mesures des rayonnements γ. Le rapport des rayonnements γ de l'étalon de Mme Curie à celui des étalons de Vienne était conforme au rapport de leurs poids, à une précision de 0,2 pour 100. A la suite de ces mesures, la Commission a accepté l'étalon de Mme Curie comme étalon international de Radium, qui a été déposé au Bureau international des Poids et Mesures à Sèvres. Un des étalons de M. O. Hönigschmid, qui faisait 31,17 mg de $RaCl^2$ était choisi comme étalon auxiliaire pour être conservé à Vienne.

Tous les étalons de Ra secondaires que des pays différents se sont procurés depuis ont été comparés à l'Étalon international de Paris et à l'étalon auxiliaire de Vienne pour établir une valeur moyenne des mesures, dont l'écart ne dépassait pas 0,2 pour 100. Ainsi, l'étalon secondaire de France, préparé à la même époque à Vienne et conservé à l'Institut du Radium de Paris, contenait, en août 1911,

17,08 mg Ra élément, 22,44 mg $RaCl^2$.

Rapport des rayons γ :

$$\frac{\text{étalon secondaire France}}{\text{étalon international}} = 1,0204.$$

Il faut noter que le sel qui a servi à préparer les étalons de Paris et de Vienne provenait de la pechblende de St. Joachimstal et était pratiquement exempt de mésothorium.

En 1934, la Commission internationale des Étalons de Radium avait décidé de remplacer l'Étalon international, ainsi que plusieurs autres étalons secondaires, par des étalons nouvellement préparés. Les raisons qui ont conduit à cette décision résident dans le fait que les ampoules de verre des étalons de 1911 peuvent subir une explosion, par suite d'accumulation de gaz pendant 23 ans (hélium et chlore sortant du sel). D'autre part, également, les parois de verre des ampoules qui ont supporté un rayonnement intense peuvent se briser. C'est M. O. Hönigschmid qui a préparé les nouveaux étalons.

2. **Préparation du nouvel étalon.** — M. O. Hönigschmid, professeur à Munich, avait reçu du Radium belge (Union minière du Haut Katanga), 3 g de Ra provenant du Congo belge pour une détermination précise du poids atomique du Radium (1). D'après l'étude faite par F. Hecht et E. Körner (2), ainsi que par St. Meyer (3) sur le minerai du Katanga, le rapport $Th : U = 10^{-4}$, et selon C. Ulrich (4) $Th : U = 5 . 10^{-5}$, par conséquent, le minerai peut être considéré pratiquement comme exempt de mésothorium.

M. O. Hönigschmid a purifié ce sel et a préparé du chlorure anhydre. Le degré de pureté du $RaCl^2$ a été mis en évidence par les mesures du poids

(1) 8 *Berichte der internat. At. Gew. Kommission*, 1938.
(2) *Monatshefte für Chem.*, 1928, 49, p. 460.
(3) *II Aufl. Hdb. d. Physik*, XXII, p. 288, note 6.
(4) *II Aufl. Hdb. d. Physik*, XXII, p. 271.

atomique faites par M. O. Hönigschmid qui conduisent au nombre Ra = 226,05, ainsi que par les essais spectroscopiques faits par M. W. Gerlach qui donnent une teneur en atomes de baryum au maximum de 0,002-0,003 pour 100.

Sur la proposition de M. St. Meyer, la Commission internationale des Étalons de Radium avait chargé M. O. Hönigschmid de préparer 20 étalons en utilisant le sel qu'il avait purifié et dont il s'est servi pour les mesures du poids atomique du Radium. M. O. Hönigschmid suppose que le degré de pureté de ce sel est supérieur à celui qui a servi à préparer l'étalon en 1911.

Ce sel a été séparé du RaD pour la dernière fois le 25 mai 1934 par une précipitation à H^2S. Parmi les 20 étalons que M. O. Hönigschmid avait préparés en enfermant le sel après des pesées précises dans des tubes de verre sur l'extrémité desquels un fil de platine a toujours été scellé, un tube avait été choisi comme étalon international nouveau.

Le sel destiné à l'Étalon international nouveau a été pesé par M. O. Hönigschmid le 2 juin 1934 avec une précision de ± 0,02 mg.

Poids de $RaCl^2$ anhydre, 22,23 mg; poids brut du tube, 291,58 mg; épaisseur des parois, 0,27 mm; diamètre intérieur, 3 mm.; longueur, 42 mm. La gaine protectrice métallique dans laquelle le tube est logé par sécurité, porte la marque 5430.

Prenant pour base le poids atomique de 226,05 pour Ra, de 35,457 pour Cl, il en résulte que le tube contenait, au moment de sa préparation,

16,92 mg Ra élément, 22,23 mg $RaCl^2$.

3. **Comparaison des poids de l'étalon nouveau à l'ancien étalon.** — Pour une vie moyenne du Ra de 2295 ans, la décroissance annuelle du radium est de 0,436 pour 1000, il en résulte que l'ancien Étalon international, préparé par Mme Curie en août 1911, devait faire en août 1934

16,57 mg Ra élément, 21,77 mg $RaCl^2$,

Rapport des poids de l'Étalon nouveau à l'Étalon ancien corrigé de la décroissance de ce dernier :

$$\frac{\text{Etalon nouveau}}{\text{Etalon ancien}} = \frac{22,23}{21,77} = \frac{16,92}{16,57} = 1,021.$$

4. **Comparaison des rayonnements** γ. — Le rapport des rayonnements γ a été établi au Service des Mesures de l'Institut du Radium de Paris, d'après les méthodes et les appareils décrits par Mme Curie ([5]). La précision des mesures était suffisante pour que l'erreur ne puisse atteindre 0,2 pour 100. La filtration des rayons γ se faisait à travers 1 cm de plomb, ainsi qu'à travers 2 et 3 cm, à titre de contrôle. Chaque comparaison comportait 10 mesures consécutives de l'étalon nouveau et 10 mesures consécutives de l'étalon ancien, ainsi que des mesures de mouvement propre qui était faible et constant; ces mesures établissaient *un rapport* des rayons γ de l'étalon nouveau à l'étalon ancien. Les mesures faites à des époques différentes ont donné 45 rapports

$$\frac{\text{Etalon nouveau}}{\text{Etalon ancien}}.$$

Ire Série : juin-juillet 1935 : 1 *cm de* Pb, 18 *rapports*.

Mme I. Joliot-Curie	1,022
Mme S. Cotelle	1,024
	1,022
	1,023
Mlle C. Chamié	1,024
	1,025
	1,025
	1,021
	1,023
	1,025
	1,023
	1,025
	1,021
	1,023
	1,024
	1,024
Moyenne	1,023

Vérification dans des conditions les plus favorables, dimanche 7 juillet 1935 : 1,025, 1,023.

IIe Série, novembre 1935 : 6 *rapports*.

A travers 3 cm de Pb	1,020
	1,027
	1,024
	1,023
	1,024
» 2 cm »	1,022
Moyenne	1,023

IIIe Série, mars 1937 : 11 *rapports*.

A travers 1 cm de Pb	1,025
	1,021
	1,022
	1,022
	1,023
	1,023
	1,023
	1,024
» 2 cm »	1,024
	1,023
	1,022
Moyenne	1,023

([5]) Mme Pierre Curie, *Radioactivité*, 1935, **1**, p. 325 (Hermann, Paris).

IVe Série, avril 1939 :
10 *rapports*.

A travers 1 cm de Pb.......	1,021
	1,023
	1,025
	1,023
	1,023
» 2 cm »	1,025
	1,022
	1,022
	1,023
	1,024
Moyenne............	1,023

La moyenne de chaque série est restée constante pendant quatre ans, ce qui confirme que le sel est exempt de MsTh. On peut donc accepter le rapport

$$\frac{\text{Etalon nouveau}}{\text{Etalon ancien}} = 1{,}023.$$

5. **Conclusion.** — En comparant le rapport des poids au rapport des rayons γ, on voit que le rapport des rayons γ est de 0,2 pour 100 supérieur au rapport des poids.

Rapport des poids :

$$\frac{\text{Etalon nouveau}}{\text{Etalon ancien}} = \frac{16{,}92}{16{,}57} = 1{,}021.$$

Rapport des rayons γ :

$$\frac{\text{Etalon nouveau}}{\text{Etalon ancien}} = 1{,}023.$$

Ce rapport conduirait à la valeur de 16,95 mg de Ra élément pour le nouvel étalon international à la date de sa préparation (juin 1934).

Un écart analogue a été constaté par O. Hahn [6], sur l'étalon nouveau de Berlin, dont le rapport en rayons γ à l'étalon ancien est de 0,3 pour 100 supérieur au rapport des poids. St. Meyer nous a signalé également que le rapport du nouvel étalon de Vienne à l'ancien est de 0,1 pour 100 supérieur en rayons γ au rapport des poids. L'écart dans ce même sens n'a pas de causes spéciales parce que, pour deux étalons secondaires, préparés à la même époque (2 juin 1934) par O. Hönigschmid, c'est le rapport des poids qui est de 0,3 pour 100 supérieur au rapport des rayons γ, les mesures, effectuées à Paris et à Vienne, ayant été en parfait accord (Étalons des États-Unis).

Remarque. — L'Étalon international nouveau et les étalons secondaires nouveaux ont été examinés sur un écran au platinocyanure de baryum et ont donné le même résultat : l'effet lumineux est dû au sel lui-même qui retient à l'état d'occlusion la plus grande partie du radon.

Je tiens à remercier M. O. Hönigschmid pour les renseignements précieux qu'il a bien voulu me communiquer concernant la préparation de l'Étalon international.

[6] O. Hahn, *Phys. Zeit.*, 1937, **38**, p. 226.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1939.

GÉOMÉTRIE MÉTRIQUE ET CORPUSCULES ÉLÉMENTAIRES. II

Par M. MARIANI.

Sommaire. — On indique quelques résultats généraux intéressants auxquels conduit l'introduction d'une courbure spatiale dans le domaine nucléaire; l'existence d'une longueur élémentaire se trouve justifiée par l'abandon de la notion métrique de distance univoque; de même la notion de spin semble liée à l'abandon de la notion d'angle.

1. **Rappel des résultats obtenus.** — Le présent article est le développement de celui qui a paru en juin 1939 au *Journal de Physique* [1], de cinq Notes aux *Comptes rendus* et d'une Note à la *Nature* anglaise [2]; dans ces exposés, nous avions établi un rapprochement entre les procédés de la mécanique analytique, de l'optique géométrique et de la géométrie métrique; des limitations du même genre que celles qui affectent l'optique géométrique nous avaient paru s'appliquer —*mutatis mutandis* — à la géométrie métrique, ce qui nous avait conduit à la conception d'espaces microscopiques fermés; ces espaces permettent d'interpréter l'apparition dans le domaine nucléaire d'une longueur fondamentale $a \sim 10^{-13}$ cm et de champs de forces d'un caractère nouveau.

Dans notre premier exposé *G. M. I.*, nous avions montré que les procédés par lesquels on peut introduire la notion de distance en géométrie, au moyen d'une famille de surfaces parallèles

$$F(x^1, \ldots, x^n, a^1, \ldots, a^{n-1}) = c,$$

qui jouent le rôle de surfaces d'onde, sont tout à fait analogues à ceux de l'optique géométrique; les « rayons » de la surface d'onde F permettent de définir la distance $F_1 - F_2 = c_1 - c_2$ de deux points P_1 et P_2 appartenant respectivement aux surfaces $F_1 = c_1$ et $F_2 = c_2$ et reliés par la géodésique $\overline{P_1 P_2}$ orthogonale à ces deux surfaces; dans le cas de la géométrie euclidienne, l'absence de courbure justifie l'emploi de ces procédés d'optique géométrique et de la notion de distance univoque.

La géométrie de Riemann introduit au contraire la notion de courbure, qui joue un rôle si essentiel dans tous les phénomènes où interviennent les considérations d'optique ondulatoire [3]; de plus, quand la courbure est assez forte pour que les géodésiques se ferment sur elles-mêmes, la notion de distance n'est plus susceptible d'une définition univoque.

[1] J. Mariani, *Sur les limites d'application de la géométrie métrique en physique nucléaire*, juin 1939, VII, **10**, p. 296. Sera désigné par *G.M.I.*

[2] J. Mariani, Géométrie métrique et corpuscules élémentaires, *C. R. Acad. Sc.*, **208**, p. 640, 793, 971, 1483, 1630; *Nature*, 22 avril 1939, **143**, p. 683.

[3] *G.M.I.*, p. 303.

2. **L'espace fermé intérieur.** — Si l'on veut interpréter géométriquement l'existence de la longueur élémentaire $a \sim 10^{-13}$ cm, il est donc nécessaire de faire appel à des géométries étrangères à la géométrie euclidienne, qui ne prévoit pas l'existence de pareilles longueurs privilégiées.

Considérons alors une particule matérielle élémentaire, au repos dans un système de coordonnées donné; cette particule peut être, sans inconvénient, supposée ponctuelle ou non; le point essentiel, c'est que nous la supposons entourée d'un espace homogène qui s'étend jusqu'à une distance $a = 10^{-13}$ cm de la particule; cet espace sera appelé « espace intérieur »; au delà s'étend ce que nous appellerons « l'espace extérieur »; dans la conception usuelle, ils sont tous deux euclidiens (sauf la légère courbure einsteinienne, due à la gravitation, dont le rôle à cette échelle est négligeable); nous supposerons, au contraire, que l'espace intérieur est un espace sphérique, dont la métrique est ainsi définie par

$$d\sigma^2 = \frac{dr^2}{1 - \frac{r^2}{a^2}} + r^2(\sin^2\theta \, d\varphi^2 + d\theta^2), \tag{1}$$

θ et φ sont les coordonnées angulaires usuelles de la géométrie euclidienne, r la distance comptée euclidiennement à partir du centre géométrique de la particule (qui coïncide par hypothèse avec son centre de gravité), a est la longueur élémentaire, σ la distance réellement mesurée.

Le rayon de courbure a de l'espace sphérique considéré est donc supposé égal à la longueur élémentaire a; cette solution nous paraît comporter plus de conséquences intéressantes que celle d'Eddington, qui consiste à faire intervenir la notion d'espace cosmologique fermé dans la théorie des particules élémentaires. La distance radiale d'un point de l'espace intérieur à la surface de la sphère de rayon a mesurée en unités σ est infinie, comme il résulte de (1); cette sphère joue donc le rôle de sphère limite, impossible à atteindre pour les éléments matériels contenus à l'intérieur de l'espace sphérique; la stabilité de ces éléments est donc ainsi assurée, puisque toutes les trajectoires issues de l'espace sphérique se ferment à l'intérieur de cet espace.

Pour obtenir des résultats convenables, il ne semble

pas que l'on doive supposer que l'espace sphérique « intérieur » soit invariablement attaché à un seul et même corpuscule, qui pourrait être assimilé à une sphère rigide de rayon a; l'attraction mutuelle de deux de ces sphères deviendrait alors quelque chose de passablement compliqué, dont on ne pourrait venir à bout par les procédés usuels ([4]); dans la théorie d'Einstein, en raison de la loi de la gravitation dans la matière

$$R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R = \chi \rho u_i u_k, \qquad (2)$$

la courbure est directement reliée à la densité de la matière au repos, ce qui oblige à associer univoquement à toute quantité de matière une certaine courbure spatio-temporelle, qui d'ailleurs dépend des éléments superficiels attachés en chaque point (x^1, x^2, x^3, x^4); ici, nous ne faisons aucune espèce d'hypothèse de ce genre et la courbure que nous introduisons par (1) est tout à fait différente de celle d'Einstein; nous laissons provisoirement sans réponse la question de la relation pouvant exister entre la masse ou la charge d'une particule donnée et la courbure de l'espace qui l'environne.

C'est pourquoi le carré de l'intervalle d'univers ds^2 dont (1) est la partie spatiale ne sera pas celui de la théorie cosmologique d'Einstein

$$ds^2 = c^2 dt^2 - r^2(\sin^2\theta \, d\varphi^2 + d\theta^2) - \frac{dr^2}{1 - \frac{r^2}{a^2}}, \qquad (3)$$

mais celui de Sitter

$$ds^2 = c^2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) dt^2 - r^2(\sin^2\theta \, d\varphi^2 + d\theta^2) - \frac{dr^2}{1 - \frac{r^2}{a^2}}; \qquad (4)$$

en effet, les g_{ik} qui figurent dans (4) sont les solutions de l'équation gravitationnelle

$$R_{ik} - \frac{1}{4} g_{ik} R = 0, \qquad (5)$$

et l'on sait que la courbure de l'univers de de Sitter est indépendante de la présence de la matière.

L'espace qui contient une ou plusieurs particules élémentaires est ainsi assimilable à la partie spatiale de l'univers de de Sitter, dans la théorie cosmologique relativiste; par conséquent, si deux ou plusieurs particules matérielles, *regardées comme ponctuelles*, se trouvent à une distance inférieure à 10^{-13} cm les unes des autres, elles doivent être regardées comme appartenant au même espace sphérique de rayon a, ou de rayon d'un ordre de grandeur comparable à a; il doit en être ainsi en particulier pour les noyaux atomiques; il n'y a donc qu'un seul et même espace sphérique pour un ensemble de corpuscules très voisins, de même qu'il n'y a qu'une seule onde de de Broglie (quoique l'onde de de Broglie s'étende dans l'espace de configuration, alors que l'espace sphérique est pour le moment l'espace tridimensionnel); de même, en cosmologie, l'ensemble des astres se trouve contenu dans l'univers de de Sitter et leurs interactions ne rentrent pas en ligne de compte dans la courbure de cet espace; on ne peut pas dire que, pour deux particules ponctuelles en présence, la courbure de l'espace cosmologique soit due à l'une plutôt qu'à l'autre.

L'image du corpuscule élémentaire est donc celle d'un ou de plusieurs points matériels enfermés dans une boîte parfaitement close de dimension linéaire égale à a.

Si l'on pose dans (4) $\lambda = \frac{3}{a^2}$, on voit que (4) est effectivement le carré de l'élément linéaire d'un univers de de Sitter où la constante cosmologique λ aurait la valeur énorme 10^{26} cm^2; les particules élémentaires seraient donc situées, dans un microcosme fermé et sans frontière, et formeraient un système cosmologique en réduction, de même que l'atome de Bohr constitue un système planétaire en miniature; nous supposons qu'il en est de même pour les noyaux atomiques, avec des valeurs peu différentes de la constante cosmologique λ; les phénomènes de radiactivité correspondraient à des sauts de cette constante λ.

Il ne faut pas se laisser arrêter par l'objection préalable que les forces agissant à l'intérieur des noyaux atomiques ou entre les corpuscules élémentaires ont essentiellement le caractère de forces d'échange, qui ne paraissent pas rentrer dans le cadre des conceptions classiques que nous sommes en train de développer; car nous montrerons dans le courant de l'exposé que l'on peut retrouver par notre procédé les forces d'échange.

Dans une théorie strictement classique, aucune particule ne peut jamais sortir de l'espace sphérique dans lequel nous supposons qu'elle est enfermée, et aucun corpuscule ne pourrait également jamais y pénétrer du dehors; il semblerait alors tout à fait illusoire de décrire géométriquement l'apparence du ds^2 de cet espace sphérique inaccessible; il faut, pour que cela ait un sens, que les ondes de de Broglie attachées à chacun des corpuscules matériels puissent de temps à autre franchir cette muraille; de la sorte, les corpuscules enfermés dans l'espace sphérique commun peuvent parfois s'en échapper et s'éloigner dans l'espace extérieur; de même, il est tout à fait nécessaire qu'un corpuscule appartenant à l'espace extérieur puisse pénétrer dans l'espace sphérique attaché à un ensemble de corpuscules donné et provoquer un remaniement de cet espace; le choc d'un corpuscule contre un autre ou contre un noyau atomique peut alors être présenté grossièrement comme il suit : capture du corpuscule qui pénètre dans l'espace sphérique, réorganisation peu importante

([4]) On verra, par la suite, que la courbure que nous introduisons n'est pas due à une action de la matière, mais à une sorte de quantification angulaire.

de cet espace, et, au bout d'un certain temps, départ du même ou d'un autre corpuscule, qui arrive à franchir en sens inverse la barrière de l'espace sphérique; on a donc affaire à un processus radioactif, qui rappelle la description de la radioactivité α par le modèle de Gamow ou la théorie de Bohr des chocs nucléaires.

3. **Analogie avec le ds^2 de Schwarzschild.** — On peut remarquer que le ds^2 défini par (4) est analogue au ds^2 intérieur de Schwarzschild, correspondant au cas d'une sphère matérielle incompressible et homogène; mais ce ds^2 schwarzschildien doit dans notre cas être tel que l'espace considéré se ferme à la surface limite de la phère matérielle; cette condition ne peut être réalisée dans le cadre de la théorie de la gravitation d'Einstein avec un rayon de courbure de l'ordre de grandeur de 10^{-13} cm; en effet, le ds^2 de Schwarzschild a la forme

$$ds^2 = \frac{c^2}{4}\left[3\sqrt{1-\frac{2km}{c^2 a}} - \sqrt{1-\frac{2km}{c^2 a^3}}\right]dt^2 - \frac{dr^2}{1-\frac{2km}{c^2 a^3}r^2} - r^2(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2), \tag{6}$$

où $k = 6{,}67.10^{-8}$ C.G.S. est la constante newtonienne de la gravitation, c, la vitesse de la lumière, m, la masse, a, le rayon de la sphère homogène considérée; pour que la fermeture de l'espace ait lieu à la surface, il faut que

$$\frac{2km}{c^2} = a \qquad \text{ou} \qquad \frac{8\pi k\rho}{3c^2} = \frac{1}{a^2}, \tag{7}$$

ρ étant la densité propre; a est alors le « rayon gravifique » de la sphère; si m est la masse des particules élémentaires, on obtient ainsi pour a des valeurs inacceptables $a \sim 10^{-56}$ cm pour l'électron et $a \sim 10^{-53}$ cm pour le proton et le neutron; ces résultats sont naturellement dus à l'extrême petitesse de la constante gravifique newtonienne k; cette petitesse signifie évidemment que la matière altère relativement peu la nature de l'espace-temps : jamais la courbure de l'espace provoquée par la présence de la masse de l'électron ou du proton n'est assez importante pour fermer l'espace au voisinage de la surface limite de la particule, envisagée comme une petite sphère, si l'on admet la théorie gravifique d'Einstein; il faudrait remplacer k par un facteur $\gamma = \frac{c^2 a}{2m}$ qui aurait respectivement pour l'électron et le proton les valeurs $10^{35} \sim \frac{e^2}{m^2}$ et $10^{32} \sim \frac{e^2}{M^2}$ pour obtenir des résultats convenables; et encore le fait que la densité ρ doit rester constante ne serait pas expliqué; d'ailleurs, la fermeture de l'espace à la surface limite entraîne dans la théorie d'Einstein de graves difficultés dues au fait que la valeur a du rayon r serait une valeur critique pour le potentiel g_{ik} (catastrophes du champ de Schwarzschild) : en particulier la pression deviendrait infinie au centre.

4. **Représentation sphérique et représentation elliptique.** — L'espace-temps intérieur défini par (4) est susceptible de deux représentations équivalentes, mais distinctes, qui vont jouer un grand rôle dans les considérations suivantes : la représentation sphérique et la représentation elliptique.

La représentation sphérique s'obtient, comme on sait, en faisant, dans le ds^2 (4), la substitution

$$r = a\sin\alpha \qquad \text{avec} \quad a = \sqrt{\frac{3}{\lambda}},$$

ce qui donne

$$ds^2 = c^2\cos^2\alpha\, dt^2 - a^2[d\alpha^2 + \sin^2\alpha(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2)]. \tag{8}$$

Posons ensuite

$$\sin\alpha = \operatorname{sh}\chi' \operatorname{sh}\psi', \qquad \operatorname{sh}\frac{ct}{a} = \frac{\operatorname{sh}\chi' \operatorname{ch}\psi'}{\sqrt{1-\operatorname{sh}^2\chi' \operatorname{ch}^2\psi'}}; \tag{9}$$

posons ensuite

$$\chi = i\chi', \qquad \psi = i\psi',$$

la forme (8) est alors changée en la forme sphérique

$$ds^2 = a^2\{d\chi^2 + \sin^2\chi[d\psi^2 + \sin^2\psi(d\theta^2+\sin^2\theta\, d\varphi^2)]\}, \tag{10}$$

qui représente explicitement le ds^2 d'une surface sphérique de rayon a dans l'espace euclidien à cinq dimensions.

Plus généralement, si l'on considère un espace euclidien E_{n+1} à $(n+1)$ dimensions, dans lequel l'espace sphérique E_n est immergé, l'élément linéaire de E_{n+1} est, en coordonnées rectangulaires

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{n} dx_i^2 + dx_{n+1}^2; \tag{11}$$

dans cet espace, la surface sphérique d'équation

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + x_{n+1}^2 = a^2 \tag{12}$$

constitue le sous-espace non euclidien E_n; en éliminant x_{n+1} entre (11) et (12), on obtient le ds^2 non euclidien défini par la projection parallèle des points de la sphère sur le plan équatorial

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{n} dx_i^2 + \sum_{i=1}^{n}\frac{(x_i\, dx_i)^2}{a^2-r^2} \qquad \left(r^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i^2\right). \tag{13}$$

Signalons, ce qui nous sera utile par la suite, qu'en effectuant, au lieu de cette projection, la projection

centrale sur le plan $x_{n+1} = -a$, on obtient l'élément linéaire sous la forme elliptique

$$ds^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} dx_i^2 + k\left(\sum_{j,i=1}^{n} x^i\, dx^j - x^j\, dx^i\right)^2}{\left(1 + k\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)^2}; \tag{14}$$

$k = +\frac{1}{a^2}$ est la courbure de Gauss; de même, la projection stéréographique donne le ds^2

$$ds^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} dx_i^2}{\left(1 + k\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)^2}. \tag{15}$$

Les éléments linéaires (13), (14) et (15) sont équivalents entre eux et peuvent être facilement changés en la forme sphérique telle que (10) pour l'espace à quatre dimensions; par exemple, pour l'espace à trois dimensions, la transformation connue

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{k}}\operatorname{tg}\theta\cos\delta \\ y &= \frac{1}{\sqrt{k}}\operatorname{tg}\theta\sin\delta\cos\varphi \\ z &= \frac{1}{\sqrt{k}}\operatorname{tg}\theta\sin\delta\sin\varphi \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

permet de passer du ds^2 de la projection centrale

$$ds^2 = \frac{dx^2+dy^2+dz^2+k[(y\,dz-z\,dy)^2+(x\,dy-y\,dx)^2+(z\,dx-x\,dz)^2]}{[1+k(x^2+y^2+z^2)]^2} \tag{17}$$

au ds^2 sphérique

$$ds^2 = \frac{1}{k}\left[d\theta^2 + \sin^2\theta\,(d\delta^2 + \sin^2\delta\,d\varphi^2)\right]. \tag{18}$$

On trouve d'ailleurs la même expression de la distance quand on part de la distance euclidienne dans un univers à quatre dimensions

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 + du^2 \tag{19}$$

et qu'on pose

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{k}}\sin\theta\cos\delta, & z &= \frac{1}{\sqrt{k}}\sin\theta\sin\delta\sin\varphi \\ y &= \frac{1}{\sqrt{k}}\sin\theta\sin\delta\cos\varphi, & u &= \frac{1}{\sqrt{k}}\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

l'espace tri-dimensionnel non euclidien contenu dans l'espace euclidien quadri-dimensionnel constitue alors la surface de l'hypersphère

$$x^2 + y^2 + z^2 + u^2 = \frac{1}{k}. \tag{21}$$

La représentation elliptique définie par (17) et la représentation sphérique définie par (18) sont donc entièrement équivalentes, quel que soit le nombre de dimensions de l'espace; on sait qu'en général un espace fermé, à courbure constante positive, est susceptible de deux représentations distinctes : la représentation sphérique dans laquelle on le considère comme une sphère à n dimensions dans un espace euclidien à $(n + 1)$ dimensions, ce qui donne le ds^2 (18) pour l'espace tri-dimensionnel, et la représentation elliptique, dans laquelle on projette la sphère donnée plus haut, à partir du centre, sur un hyperplan tangent à n dimensions, ce qui donne le ds^2 (17); dans le cas général la courbure k de (17) peut être positive ou négative (a est réel ou imaginaire); le premier cas correspond à la géométrie elliptique, le second à la géométrie hyperbolique.

5. **L'espace extérieur**. — En somme, notre espace intérieur est analogue, à la frontière, à celui qui est imaginé par la physique classique quand elle représente les particules au repos sous forme de billes sphériques, mais nous avons ajouté à cette représentation une courbure radiale, pour expliquer le rayon de l'électron a; pour des raisons de raccordement nous supposons que le ds^2 extérieur aux particules est de la forme

$$ds^2 = c^2\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right)dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{a^2}{r^2}} - r^2(\sin^2\theta\,d\varphi^2 + d\theta^2). \tag{22}$$

On voit que, pour que la longueur portée radialement soit réelle, il faut que r soit toujours plus grand que a; il n'est donc, dans ces conditions, pas possible, par les moyens métriques usuels, de pénétrer à l'intérieur de la particule élémentaire.

Le ds^2 défini par (22) implique l'existence d'un champ de force géométrique, différent des champs de force einsteiniens, négligeable quand a peut être regardé comme infinitésimal et qui décroît comme l'inverse du cube des distances; les deux potentiels $V = \frac{r^2}{a^2}$ et $W = \frac{a^2}{r^2}$ se raccordent à la limite pour $r = a$; le champ de forces défini par (22) est toujours attractif et reste le même pour toutes les particules élémentaires; le ds^2 défini par (22) n'est pas celui d'une particule sphérique, mais d'un centre attirant, c'est-à-dire d'un point matériel; la limite $r = a$ n'est pas celle de l'espace occupé par la matière, mais sert à définir la coupure de la notion de potentiel et par conséquent de nos notions usuelles de champ de force et de distance, puisque la distance radiale devient imaginaire pour $r < a$.

Naturellement, le fait que les ds^2 définis par (4) et par (22) se raccordent à la frontière pour $r = a$ est dû à notre abandon de la théorie d'Einstein; nous avons déjà vu que, dans cette dernière, la fermeture de l'espace intérieur, par le jeu des constantes, n'a lieu en général que bien au delà de la surface qui limite le corps matériel, à l'intérieur

duquel est valable cet espace; d'autre part, la singularité de l'espace extérieur ne se produit en général pour les mêmes raisons que loin à l'intérieur du corps source du champ, alors que le ds^2 extérieur n'est évidemment plus valable; l'espace défini par le ds^2 intérieur d'une sphère fluide de masse spécifique constante

$$ds^2 = c^2\left(1 - \frac{2kmr^2}{c^2 a^3}\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{2kmr^2}{c^2 a^3}} - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) \qquad (23)$$

ne se ferme à la surface de la sphère que si l'on a la relation « catastrophique »

$$r = \sqrt{\frac{3}{\chi \rho_0}}, \qquad \left(\chi = \frac{8\pi k}{c^2}\right). \qquad (24)$$

Cette éventualité ne se produit pour aucun corps réel, car elle exigerait une densité ρ_0 beaucoup trop considérable; dans notre cas, au contraire, il résulte de (4) que la fermeture de l'espace a lieu automatiquement à la frontière limite de la sphère matérielle; comme la courbure k ne dépend plus de la densité suivant la loi d'Einstein, on évite les pressions internes infinies.

Le ds^2 extérieur de Schwarzschild

$$ds^2 = c^2\left(1 - \frac{2km}{c^2 r}\right) dt^2 - \frac{dr^2}{1 - \frac{2km}{c^2 r}} - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) \qquad (25)$$

prévoit l'existence d'un rayon minimum $\frac{2\,\mathrm{km}}{c^2} = r'_0$ beaucoup plus petit que toutes les dimensions des corpuscules connus et n'a pas plus d'intérêt pour notre problème que le ds^2 intérieur (23).

Ordinairement, l'espace fermé dont se servent les physiciens est celui de la cosmologie; des applications en ont été faites à la physique nucléaire, suivant l'idée ingénieuse d'Eddington, et en raison du fait que toutes les valeurs de la masse propre sont acceptables dans un univers euclidien, ce qui est en contradiction avec l'expérience; mais, comme on est alors obligé d'adopter pour a la valeur énorme de 10^{28} cm, il en résulte une masse élémentaire de 10^{32} g. De telles considérations sont loin de la réalité.

La considération des équations (4) et (22) permet de définir les groupes de déplacement radiaux qui caractérisent notre métrique; si en effet on pose dans (4) et dans (22) $\theta = \text{const}$, $\varphi = \text{const}$, on obtient respectivement

$$(a) \qquad d\rho = \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}}; \qquad d\tau = c\,dt\sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}}$$

et

$$(b) \qquad d\rho' = \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}}; \qquad d\tau' = c\,dt\sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}},$$

ce qui ramène le ds^2 à la forme euclidienne, en introduisant les grandeurs ρ, ρ' et τ, τ'; (a) a tout à fait la forme de la transformation de Lorentz, sauf que la constante géométrique a y joue le rôle de la vitesse de la lumière c et r celui de la vitesse v; de même, dans (b) a joue le rôle d'une limite inférieure; les équations (a) et (b), intégrées, jouent le rôle du groupe des translations

$$r' = r + r^0,$$

la grandeur r doit être remplacée à l'extérieur par la grandeur ρ; par exemple, le potentiel scalaire du champ électrique φ doit s'écrire, dans l'espace extérieur,

$$(c) \quad \varphi_i = \frac{e}{\rho'} = \frac{e}{r}\sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} = \frac{e}{r} - \frac{1}{2}\frac{a^2}{r}\frac{e}{r^2} - \frac{3}{8}\frac{a^4}{r}\frac{e}{r^4} - \ldots$$

Il n'est donc plus linéaire.

D'autre part, l'équation (5) qui caractérise l'espace intérieur est la généralisation de l'équation de Neumann-Seeliger

$$\Delta\varphi - \lambda\varphi = 0,$$

qui a pour solution le potentiel

$$\varphi = g\,\frac{e^{-\sqrt{\lambda}r}}{r},$$

analogue à celui de Yukawa; ces considérations seront développées dans le prochain mémoire.

6. La notion de distance dans l'espace sphérique. — Revenons à l'espace sphérique intérieur; il est évident que la distance entre deux quelconques de ses points ne peut pas y être définie univoquement et se présente comme l'angle en géométrie euclidienne ([5]); en effet, la distance de deux points à la surface d'une sphère est représentée par la portion de grand cercle qui joint ces deux points et n'est déterminée qu'à un nombre entier de fois le tour de la sphère; si le dσ spatial a la forme sphérique

$$d\sigma^2 = a^2[d\alpha^2 + \sin^2\alpha(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2)], \qquad (1')$$

que nous avons déjà étudiée, la distance σ entre deux points P et Q de l'espace sphérique se présente sous la forme

$$\sigma = \sigma_0 + m2\pi a, \qquad (26)$$

m étant un nombre entier positif ou négatif, a le rayon de courbure de l'espace; $2\pi a$ est la période de la distance σ qui n'est donc définie au minimum qu'à $\mp 2a$ près.

([5]) *Voir*, par exemple, G. Darboux, *Principes de Géométrie analytique.*

Les conséquences que l'on peut tirer d'une pareille multiformité s'obtiennent facilement quand on considère, comme nous l'avons fait dans notre précédent exposé, que se donner l'expression de la distance σ en fonction des coordonnées dx^i revient à se donner en chaque point de l'espace un champ de quadriques, qui en définit la nature métrique; ce champ de quadriques est en tout point assimilable à une famille de surfaces d'ondes, satisfaisant à une équation différentielle analogue à l'équation d'Hamilton-Jacobi [6]; le parallélisme entre la fonction d'action S et la famille de quadriques métriques F est décrit par l'analogie entre les équations différentielles

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 = 1 \qquad (27)$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = 2m_0(E - V). \qquad (27\,bis)$$

On sait que les conditions de quanta à l'intérieur de l'atome de Bohr résultent de la multiformité de la fonction d'action S de Maupertuis, liée à l'électron planétaire; cette fonction d'action se présente sous la forme

$$S = S_0 + m_k I_k, \qquad (28)$$

les I étant les périodes de la fonction S; quand on décrit un contour fermé quelconque, on revient avec une nouvelle détermination de S; les conditions de quanta expriment le fait que les périodes I_k ne peuvent être regardées comme infinitésimales, mais sont telles que $I_k = n_k h$; l'incertitude sur la fonction d'action est alors au moins égale à h.

L'examen de la relation (25), en ce qui concerne la distance, conduit au même résultat — *mutatis mutandis;* — la grandeur est multiforme et de période $2\pi a$; si a peut être rendu aussi petit qu'on le veut, la multiformité cesse d'exister; cela signifie que le rayon de courbure peut devenir infinitésimal; mais notre hypothèse lui assigne une grandeur finie et égale à a (ou plutôt à $2\pi a$), il en résulte que la période J, telle que

$$\sigma = \sigma_0 + mJ,$$

ne peut être qu'un nombre entier de fois $2\pi a$

$$J = n\,2\pi a. \qquad (29)$$

En comparant avec (26) on voit que n ne peut avoir que les deux valeurs

$$n = \pm 1; \qquad (30)$$

l'incertitude au sujet de la distance dans le volume spatial intérieur ne peut donc être inférieure à $2\pi a$.

[6] Voir *G.M.I.*, p. 300, formule (26).

7. La représentation de Cayley. — Passons maintenant à l'étude de l'espace elliptique; on sait que la description des propriétés d'un tel espace s'effectue le plus commodément au moyen d'une représentation due à Cayley, qui fait intervenir des considérations tirées de la géométrie projective et permet de donner un support mathématique à notre idée d'assimiler les procédés de la géométrie métrique à ceux de l'optique.

Nous avons vu que l'espace fermé peut être regardé comme la surface d'une hypersphère dans l'espace euclidien à une dimension de plus; en faisant la projection centrale sur le plan tangent à la sphère, avec conservation des distances, le ds^2 prend la forme

$$ds^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} dx_i^2 \pm k \sum_{i,j}^{n} (x^i\,dx^j - x^j\,dx^i)^2}{\left[1 \pm k\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)\right]^2} \qquad \left(k = \frac{1}{a^2}\right) \qquad (31)$$

la quadrique imaginaire

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = -\frac{1}{k} \qquad (32)$$

(ou la quadrique réelle $\sum_{i=1}^{n} x_i^2 = \frac{1}{k}$ dans le cas hyperbolique) joue le rôle d'une hypersurface à l'infini; la représentation cayleyenne consiste, comme on le sait, à déterminer la distance de deux points situés à l'intérieur de cette hypersurface par rapport à cette dernière, au moyen de notions tirées de la géométrie projective.

Il est bien connu que, dans l'espace euclidien, le rapport anharmonique de quatre points A, B, M, L situés sur une même droite D est défini par

$$(\mathrm{A, B, M, L}) = \chi = \frac{\mathrm{AM}}{\mathrm{BM}} : \frac{\mathrm{AL}}{\mathrm{BL}} = \frac{\mathrm{AM.BL}}{\mathrm{BM.AL}}, \qquad (33)$$

où AM, BM désignent les distances euclidiennes entre les points considérés; plus généralement, les équations paramétriques de la droite D étant

$$x^i = \frac{x_0^i + \lambda x_1^i}{1+\lambda} = x_0^i + \rho(x_1^i - x_0^i) \qquad (34)$$

$$\left(\rho = \frac{\lambda}{1+\lambda},\ i = 1, \ldots, n\right),$$

où x_0^i et x_1^i sont deux points fixes situés sur D, x^i le point courant, si $(\lambda_A, \lambda_B, \lambda_M, \lambda_L)$ et $(\rho_A, \rho_B, \rho_M, \rho_L)$ sont les valeurs de λ et de ρ qui correspondent aux positions des points A, B, M, L, le rapport anharmonique de ces quatre points s'écrit

$$\chi = (\mathrm{A, B, M, L}) = (\lambda_A, \lambda_B, \lambda_M, \lambda_L) = (\rho_A, \rho_B, \rho_M, \rho_L)$$
$$= \frac{\lambda_M - \lambda_A}{\lambda_M - \lambda_B} \cdot \frac{\lambda_L - \lambda_B}{\lambda_L - \lambda_A} = \frac{\rho_M - \rho_A}{\rho_M - \rho_B} \cdot \frac{\rho_L - \rho_B}{\rho_L - \rho_A}. \qquad (35)$$

Prenons des coordonnées homogènes $X^1, \ldots, X^{n+1}$, M et L étant supposés sur la quadrique absolue

$$F_{XX} = g_{ik} X^i X^k = 0; \tag{36}$$

si l'on pose

$$F_{XY} = g_{ik} X^i Y^k,$$

le rapport anharmonique prend la forme (7)

$$\chi = \frac{F_{XY} + \sqrt{F_{XY}^2 - F_{XX}F_{YY}}}{F_{XY} - \sqrt{F_{XY}^2 - F_{XX}F_{YY}}}; \tag{37}$$

Cayley introduit entre la distance $\overline{AB} = s$ et le rapport χ la relation suivante

$$s = \frac{1}{2\sqrt{\pm k}} \log \chi \quad \text{ou} \quad \chi = e^{2\sqrt{\pm k}\, s}, \tag{38}$$

la formule de Cayley donne l'élément linéaire

$$ds^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X^i dX^{n+1} - X^{n+1} dX^i)^2 \pm k \sum_{i,j=1}^{n} (X^i dX^j - X^j dX^i)^2}{\left[(X^{n+1})^2 \pm k \sum_{i=1}^{n} (X^i)^2\right]^2} \tag{39}$$

qui se ramène à (31) en coordonnées usuelles

$$X^{n+1} = 1; \quad dX^{n+1} = 0;$$

elle conduit donc à la géométrie non euclidienne. Pour l'angle V de deux droites, Cayley écrit une formule analogue

$$V = \frac{1}{2i} \log \varphi; \tag{40}$$

le faisceau de droites qui détermine le rapport anharmonique φ est formé par les deux droites concourantes d'angle V qui se coupent en O et les deux droites qui, issues de O, sont tangentes à l'absolu.

Les deux notions métriques fondamentales d'angle et de distance sont donc remplacées par leur correspondant projectif et la géométrie métrique perd son caractère privilégié.

8. **Généralisation des principes de la mécanique ondulatoire.** — Comme nous l'avions indiqué dans notre précédent exposé, les formules de Cayley (38) et (40) se présentent si $\sqrt{-k}$ est imaginaire comme une extension ou, dans certains cas, comme une application au domaine géométrique de la formule fondamentale de la mécanique ondulatoire

$$S = \frac{h}{2\pi i} \log \psi \tag{41}$$

entre la fonction ψ de Schrödinger et la fonction d'action S; effectivement, dans le cas relativiste, en l'absence de champ électromagnétique extérieur, l'action hamiltonienne S relative à un corpuscule ponctuel donné s'écrit dans l'espace-temps

$$S = \int m_0 c \, ds = \int m_0 c \, dF \tag{42}$$

(ds est l'élément d'intervalle d'univers);

la surface F est telle que l'élément de trajectoire d'univers suivi par la particule est donné par

$$ds = s_1 - s_2 = F_1 - F_2 = dF;$$

si φ est la surface de phase associée par de Broglie à l'action S, on a

$$\varphi = \int \frac{2\pi}{h} dS = \int \frac{2\pi m_0 c}{h} dF. \tag{43}$$

Nous supposons maintenant que m_0 est une constante universelle; on peut alors écrire

$$\psi = e^{i\varphi} = e^{\frac{2\pi i}{h} S} = e^{\frac{2\pi i m_0 c}{h} F} = e^{\frac{2\pi i m_0 c}{h} s}; \tag{44}$$

ψ n'est pas autre chose que l'analogue du rapport anharmonique χ et peut lui être identifié approximativement; en effet, le ds est celui d'un univers euclidien (en négligeant la courbure insignifiante de la théorie de la gravitation d'Einstein), mais la distance euclidienne est une expression approchée de la distance non euclidienne; de toutes manières, si nous supposons que la particule se meut dans un univers non euclidien — pour simplifier, à courbure constante — (ce sera par exemple un des univers de la cosmologie einsteinienne), nous pourrons toujours mettre le ds^2 sous la forme canonique

$$ds^2 = \frac{\sum_i dx_i^2 + k \sum_{i,j} (x^i dx^j - x^j dx^i)^2}{\left(1 + k \sum_i x_i^2\right)^2}, \tag{31}$$

où k est la courbure de l'univers; *l'action S étant définie par*

$$S = \int m_0 c \, ds,$$

le rapport anharmonique χ, donné par

$$s = \frac{1}{2i\sqrt{k}} \log \chi \quad (\sqrt{k} \text{ est supposé réel})$$

en vertu de (38), *sera proportionnel à la fonction de Schrödinger, dont l'expression approchée dérive de S par la formule* (41) d'où l'on tire

$$s = \frac{h}{2\pi i m_0 c} \log \psi. \tag{46}$$

On a donc

$$\frac{h}{2\pi i m_0 c} = \frac{c}{2i\sqrt{k}} \quad \text{ou} \quad \psi = \chi^c; \tag{47}$$

(7) Pour ces formules bien connues, *voir* par exemple Von Laue, *La théorie de la relativité*, 2, 1926, p. 132 (Gauthier-Villars).

la constante c est sans dimensions et, pour les particules lourdes, peut être regardée comme voisine de l'unité, si nous donnons à $a = \frac{2\pi}{\sqrt{k}}$ la valeur 10^{-13} cm, comme nous l'avons fait depuis le début; ces considérations restent valables quand a peut être regardé comme assez petit pour qu'on puisse négliger son carré; alors, le ds^2 se réduit au ds^2 euclidien, bien que la formule (46) reste valable.

Nous sommes donc en présence d'une signification géométrique inconnue de la fonction ψ, quand on lui donne l'expression approchée (44), ce qui tend bien à montrer que non seulement la mécanique analytique, mais même la géométrie, sont sous la dépendance des concepts ondulatoires; nous nous trouvons en présence d'un fait analogue à celui qui a présidé à la constitution de la théorie de la gravitation d'Einstein, dans laquelle le cadre spatiotemporel lui-même participe à la nature même des phénomènes physiques.

Réciproquement, si l'on se donne *a priori* la fonction ψ sous la forme approchée (46), qui est valable en relativité, en l'absence de champ électromagnétique extérieur, il est toujours possible de donner au ψ ainsi défini la signification purement géométrique de rapport anharmonique; alors le facteur $\frac{h}{2\pi m_0 c}$ qui a les dimensions d'une longueur représente effectivement à un facteur numérique près un rayon de courbure, et nous sommes ramené à notre conception d'espace fermé au voisinage des particules élémentaires.

Les relations (42) et suivantes ne sont pas valables pour l'électron, car, dans le domaine où nous nous plaçons, sa masse propre ne peut plus être regardée comme constante; en effet, dans l'expression

$$\int m_0 c\, ds, \qquad p_5 = m_0 c$$

peut être regardé comme canoniquement conjugué à

$$\int dx_5 = \int ds \quad (^8);$$

de la relation d'incertitude $\Delta p_5 \Delta x_5 \sim h$, on conclut que si $\Delta s \sim \frac{h}{m_0 c}$, $\Delta p_5 \sim m_0 c$; la masse propre peut donc disparaître entièrement, ce qui correspond effectivement au phénomène observé de la dématérialisation de l'électron; la variation de la masse qui se produit alors est en contradiction avec l'hypothèse $m_0 = \text{const}$; la relation $\Delta s \sim \frac{h}{m_0 c}$ signifie alors dans ce cas que les processus employés ne sont pas appropriés à des mesures d'intervalles d'univers $\Delta s \sim \frac{h}{m_0 c}$ et l'on ne peut en tirer aucune conclusion géométrique générale.

D'autre part, le phénomène de matérialisation (et même de matérialisation virtuelle) à cette échelle empêche de regarder le champ électromagnétique extérieur à un électron donné comme nul et la relation (42) n'est plus valable; le fait que la relation $\Delta s \sim \frac{h}{m_0 c}$ est liée à la matérialisation est en relation avec l'observation que ces phénomènes se passent dans des domaines spatiaux $\sim 10^{-10}$ cm.

Dans le cas d'un champ électromagnétique extérieur, il s'ajoute une ambiguïté, qu'on déduit facilement de la formule

$$s = \frac{h}{2\pi i m_0 c} \log\psi - \frac{e}{m_0 c} \sum_i \varphi_i \, dx^i$$

$$= \frac{h}{2\pi i m_0 c} \log\psi - \frac{2\pi i e}{h m_0 c} \log\psi', \tag{47}$$

$$\psi' = e^{\frac{2\pi i}{h} \frac{e}{m_0 c} \sum_i \varphi_i \, dx^i}. \tag{48}$$

Cette ambiguïté est en rapport étroit avec la théorie électromagnétique qui a été donnée par Weyl; la formule qui donne l'étalon métrique

$$\frac{dl}{l} = \sum_i \frac{e}{c} \varphi_i \, dx^i \tag{50}$$

est analogue à $\frac{d\psi}{\psi} = dS$ qui définit la fonction de Schrödinger ψ en fonction de l'action S; London en avait conclu à leur identité (¹); mais il est beaucoup plus intéressant de considérer la formule (50), de même que les formules (38) et (40) comme une généralisation du procédé de la mécanique ondulatoire, qui consiste à substituer l'étude de fonctions d'onde diverses aux grandeurs usitées par la physique macroscopique.

9. **Quantification de la distance dans l'espace elliptique.** — La demi-sphère étant seule représentée dans l'hyperplan elliptique, les droites de ce plan ont une longueur égale à la moitié de celle des géodésiques, c'est-à-dire à πa; il en résulte que la distance se présente sous la forme

$$\sigma = \sigma_0 + m\pi a, \tag{51}$$

où m est un nombre entier, positif ou négatif; en tenant compte de la relation qui donne le rapport anharmonique

$$\chi = e^{2i\sqrt{k}\sigma},$$

on voit que la grandeur χ conserve une détermination univoque du fait même que $k = \frac{1}{a^2}$ et que la périodicité de σ est ainsi automatiquement compensée par celle de l'exponentielle; le nombre quantique a les valeurs

$$n = \pm \frac{1}{2} \tag{52}$$

si $2\pi a$ est pris comme unité de longueur.

On remarque que dans le cas hyperbolique où χ peut s'écrire sous la forme

$$\chi = e^{\frac{2\pi}{a}\sigma},$$

il ne se produit rien de pareil; les distances σ peuvent devenir infinies et il n'y a pas périodicité de l'exponentielle; les distances hyperboliques ne sont donc pas quantifiées et les forces agissant dans un tel espace sont en sens inverse de celles de l'espace elliptique, les potentiels géométriques étant de signes contraires.

Les nombres quantiques définis par (30) et par (52) sont tout à fait semblables à ceux qui définissent les spins entiers ou demi-entiers des particules élémentaires; nous verrons effectivement dans un autre exposé qu'il y a une relation très étroite entre les deux.

10. **Une définition projective de l'angle.** — En géométrie sphérique et elliptique, les notions d'angle et de distance sont étroitement associées et se correspondent par dualité [8], si bien qu'une quantification de la distance entraîne *ipso facto* une quantification corrélative de l'angle; comme on le démontre dans les traités classiques [9], on peut faire correspondre à l'angle V le rapport anharmonique φ par la relation

$$V = \frac{1}{2i}\log\varphi. \tag{40}$$

Nous regardons cette dernière formule, de même que la formule (38), comme une généralisation de la formule fondamentale de la mécanique ondulatoire (41); il est à remarquer en effet que dans la relation

$$\lambda = e^{iA},$$

le facteur A est un facteur de phase ou d'angle dépourvu de dimensions, si bien que cette relation peut être regardée comme définissant une rotation dans le plan, aussi bien qu'un mouvement ondulatoire; c'est uniquement l'intervention de la constante h qui permet d'assimiler A à l'action généralisée S; mais il y a d'autres constantes atomiques que h, et le but de cet exposé est de montrer qu'on peut les introduire en introduisant des relations telles que (38), qui généralisent (41).

Notre hypothèse fondamentale est donc qu'il faut substituer l'étude des fonctions φ et χ définies par (38) et par (40) à celle des notions métriques de distance σ et d'angle V, quand la représentation elliptique est valable; on sait que les transformations qui conservent σ et V sont les transformations métriques, constituées par le groupe des rotations habituelles de l'espace ordinaire (qui peuvent être non euclidiennes); si χ et φ sont substitués à σ et à V, l'étude de ces rotations est remplacée par celle des transformations qui laissent invariantes χ et φ; nous allons montrer que ces transformations sont des transformations projectives spéciales, qui se réduisent au groupe unitaire unimodulaire binaire de Van der Waerden.

Le point important, c'est que, quand il s'agit de l'angle, ces conclusions sont valables, même en géométrie euclidienne; on s'explique ainsi que la théorie de Dirac en fasse usage, sans pour cela renoncer aux postulats de la géométrie euclidienne; cela provient du fait que, dans la formule (40), la constante $k = \frac{1}{a^2}$ de la courbure totale n'intervient pas [10].

L'intervention des matrices du spin, à la place des transformations infinitésimales du groupe usuel des rotations, est donc liée au fait que la représentation du corpuscule élémentaire comme une particule tournant sur elle-même n'est qu'approchée et même inexacte par suite du renoncement à la notion usuelle d'angle, comme la description de son comportement mécanique au moyen des transformations de contact par suite de l'optique ondulatoire.

Quelle que soit la géométrie adoptée, on peut faire correspondre à un angle V donné le rapport anharmonique défini par le faisceau des droites qui se coupent au point O en déterminant l'angle V et des tangentes à la quadrique absolue qui passent en O; prenons comme exemple le plan euclidien; si deux droites D et D′ sont définies en coordonnées homogènes par

$$y = mx + hz, \qquad y' = m'x + h'z \tag{54}$$

et font avec Ox des angles a et a' tels que

$$\operatorname{tg} V = \operatorname{tg}(a' - a) = \frac{m' - m}{1 + mm'};$$

I et J étant les points cycliques du plan, le rapport anharmonique du faisceau D, D′, OI, OJ est donné par

$$\varphi = (D', D, OI, OJ) = \frac{m' - i}{m' + i} : \frac{m - i}{m + i} = \frac{1 + mm' + i(m - m')}{1 + mm' - i(m - m')} = e^{2iV}, \tag{55}$$

d'où la formule de Laguerre, donnant l'angle de deux droites

$$V = \frac{1}{2i}\log\varphi, \tag{56}$$

la relation (56) étant valable dans l'espace euclidien, quel que soit le nombre de dimensions, les conclusions suivantes sont également toujours valables : la fonction φ doit être univoque, comme la fonction

[8] *Voir* G. Darboux, *loc. cit.*

[9] Von Laue, *loc. cit.*, 2, p. 136.

[10] G. Darboux, *Principes de Géométrie analytique*, 1917, p. 289 (Gauthier-Villars).

de Schrodinger; d'autre part, l'angle V est, par définition, multiforme

$$V = V_0 + m2\pi,$$

comme l'action S dans l'atome de Bohr; il faut que la périodicité de l'angle compense celle de l'exponentielle; si nous prenons comme période 2π, le nombre quantique angulaire est

$$n = \pm\frac{1}{2}. \tag{57}$$

On obtient ainsi le nombre quantique demi-entier du spin comme résultant de la quantification angulaire. Il est possible de retrouver également les valeurs entières du spin par les considérations suivantes : étant données les droites D et D′ qui se coupent au point O dans l'espace en déterminant un angle V, traçons dans le plan P déterminé par D et D′ une circonférence de centre O et de rayon arbitraire, qui coupe D et D′ aux points M et M′; si I et J sont les points cycliques du plan P, le rapport anharmonique O (I, J, M, M′) est tel que

$$\mathrm{O}(\mathrm{I}, \mathrm{J}, \mathrm{M}, \mathrm{M}') = e^{2iV}. \tag{58}$$

On retrouve la relation (56); d'autre part, on peut tracer dans le plan P une autre circonférence qui passe par O et coupe D et D′ en N et N′; avec les points cycliques I et J, par où passe la circonférence donnée, on peut construire un rapport anharmonique, indépendant de N et N′ et tel que

$$\mathrm{O}(\mathrm{I}, \mathrm{J}, \mathrm{N}, \mathrm{N}') = e^{iV}, \tag{59}$$

on a

$$\mathrm{O}(\mathrm{I}, \mathrm{J}, \mathrm{M}, \mathrm{M}') = \mathrm{O}(\mathrm{I}, \mathrm{J}, \mathrm{N}, \mathrm{N}')^2.$$

Le même raisonnement que précédemment nous montre que, dans ce cas, le nombre quantique est égal à

$$n = \pm 1. \tag{60}$$

Comme (58) et (59) constituent les deux seules définitions que l'on puisse donner du rapport anharmonique correspondant à un angle V donné, les valeurs (57) et (60) du nombre quantique du spin sont les seules que l'on puisse obtenir par nos procédés.

11. Théorie des transformations dans l'espace des χ et des φ. — Le groupe fondamental de l'espace euclidien est celui des transformations métriques, qui laissent invariantes les notions métriques d'angle et de distance, c'est-à-dire les translations et les rotations; ces dernières sont seules intéressantes pour le but que nous poursuivons; leur détermination univoque suppose donc que nous disposions expérimentalement des notions de distance et d'angle; si, comme nous le supposons, ces notions n'ont qu'une signification macroscopique et ne peuvent plus être utilisées sans précaution dans la description géométrique des corpuscules élémentaires, il n'est pas possible d'effectuer une telle description au moyen des groupes métriques usuels; de même que le comportement mécanique de ces corpuscules ne peut en général être décrit par les transformations de contact de la mécanique classique; il y a pourtant entre les deux cas, des différences qu'il faut mettre en évidence.

Le point fondamental, quand on veut se faire une représentation géométrique des corpuscules élémentaires, par exemple, quand on veut se les représenter comme de petites sphères de rayon bien déterminé, tournant autour d'un axe quelconque, c'est que, si l'on admet les idées développées ici, ce ne sont plus les notions familières d'angle V et de distance σ qui nous sont directement accessibles, mais les genres de fonctions d'onde χ et φ définies respectivement par (38) et (56); pourtant, nous ne pouvons pas regarder la notion de distance comme une notion approchée, comme par exemple l'action hamiltonienne classique dans la mécanique ondulatoire; le caractère approximatif de cette dernière est dû au fait que l'on néglige la courbure de la surface d'onde représentative de l'action; mais dans notre théorie, négliger la courbure revient simplement à considérer l'espace comme euclidien; notre conception diffère donc de la conception classique seulement en deux points : nous introduisons une forte courbure de l'espace et nous affirmons que les grandeurs sur lesquelles nous devons opérer sont les fonctions χ et φ; il en résulte des conséquences importantes en ce qui concerne la théorie des transformations.

Soit T la transformation métrique qui conserve l'angle V ou la distance σ; par l'intermédiaire des formules (38) ou (56), il lui correspond une transformation H qui laisse invariant φ ou χ; la transformation T opère sur les coordonnées $x^1, \ldots, x^n$ de l'espace métrique E dans lequel nous définissons l'angle V et la distance σ; la transformation H qui conserve les rapports anharmoniques χ et φ opère sur des grandeurs projectives dans un espace que nous allons déterminer.

Rappelons que les êtres géométriques, comme les droites, les quadriques, ... peuvent être décrits en fonction des « paramètres projectifs » qui ont l'avantage de conserver au rapport anharmonique une valeur finie quand on s'éloigne à l'infini, ce qui est essentiel pour la géométrie projective, qui considère les points à l'infini comme des points dépourvus de propriétés particulières; pour ce qui est de la droite, un tel paramètre est défini par les équations déjà données

$$x^i = \rho(x_1^i - x_0^i) + x_0^i, \tag{34}$$

d'où

$$\rho = \frac{x^1 - x_0^1}{x_1^1 - x_0^1} = \ldots = \frac{x^n - x_0^n}{x_1^n - x_0^n},$$

qui mettent le rapport anharmonique sous la forme

$$\chi = (\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho) = \frac{\rho_3 - \rho_1}{\rho_3 - \rho_2} \cdot \frac{\rho_4 - \rho_2}{\rho_4 - \rho_1}. \tag{35}$$

pour ce qui est de la circonférence de centre (a, b) située dans le plan euclidien, et dont l'équation s'écrit, en introduisant la variable d'homogénéité de

$$(x - at)^2 + (y - bt)^2 = r^2 t^2, \qquad (61)$$

ou, en posant

$$x - at = rX, \qquad y - bt = rY,$$
$$X^2 + Y^2 = t^2,$$

le paramètre projectif u est défini par [11]

$$X = 1 + u^2, \qquad Y = i(1 - u^2), \qquad t = 2u. \qquad (62)$$

Considérons la droite (34) de l'espace E_n; elle est transportée par le groupe des déplacements rigides de E_n d'une manière telle que la distance de deux quelconques de ces points reste invariable, et se trouve changée en une autre droite

$$y^i = y_0^i + \rho'(y_1^i - y_0^i) \qquad (63)$$

par la transformation T donnée par

$$y^i = A_k^i x^k \qquad (A_k^i A_r^k = \delta_r^i); \qquad (64)$$

d'après (38) cette transformation induit sur le rapport anharmonique $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho)$ une homographie H qui le laisse invariant

$$(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho) = (\rho'_1, \rho'_2, \rho'_3, \rho'), \qquad (64')$$

ρ et ρ' sont les valeurs courantes du paramètre, ρ_1, ρ_2, ρ_3 les valeurs fixes, correspondant à trois points fixes, ρ'_1, ρ'_2, ρ'_3 leurs transformées fixes.

Il y a maintenant un théorème fondamental de la géométrie projective, d'après lequel si quatre nombres ρ_1, ρ_2, ρ_3, ρ constituant un rapport homographique correspondent à quatre nombres ρ_1, ρ_2, ρ_3, ρ constituant également un rapport anharmonique de telle sorte que (64′) soit vérifié, la correspondance H est une homographie qui s'exprime par

$$\rho' = \frac{\alpha\rho + \beta}{\gamma\rho + \delta}, \qquad (65)$$

sinon, il devrait y avoir une homographie vérifiée pour chacun des couples ρ, ρ' séparément.

La démonstration est classique dans les traités de géométrie [12]; (65) est une transformation du groupe projectif de la droite; la transformation orthogonale T de l'espace E_n induit donc une homographie unidimensionnelle; en posant

$$\rho = \frac{\rho_1}{\rho_2}; \qquad \rho' = \frac{\rho''_1}{\rho'_2},$$

(65) peut s'écrire sous la forme

$$\rho'_1 = \alpha\rho_1 + \beta\rho_2, \qquad \rho'_2 = \gamma\rho_1 + \delta\rho_2. \qquad (66)$$

[11] Garnier, *Leçons d'algèbre et d'analyse*, **2**, 1936, p. 129 (Gauthier-Villars).

[12] Garnier, *loc. cit.*, p. 71.

Comme il n'y a que trois paramètres indépendants, on peut poser

$$\alpha\delta - \beta\gamma = \pm 1. \qquad (67)$$

Le groupe linéaire spécial binaire se substitue donc au groupe orthogonal de l'espace E_n quand la notion projective de rapport anharmonique est substituée aux notions métriques de distance et d'angle; nous allons voir que telle est la raison profonde de l'introduction des spineurs et du groupe spinoriel dans la théorie des corpuscules élémentaires.

12. **Exemple d'application.** — Nous allons faire une application des résultats précédents au groupe orthogonal de l'espace euclidien à trois dimensions [13]; ce dernier est caractérisé par le fait de laisser invariante la conique absolue

$$X^2 + Y^2 + Z^2 = 0, \qquad (68)$$

qui est dans ce cas le cercle imaginaire à l'infini; les transformations homographiques qui doivent se substituer au groupe orthogonal s'obtiennent en faisant apparaître le « paramètre projectif » $u = \frac{y}{z}$, y et z étant définis en fonction de X, Y, Z par

$$z = X + iY, \qquad y = Z, \qquad x = -X + iY, \qquad (69)$$

ce qui permet de mettre (68) sous la forme

$$xz - y^2 = 0;$$

la conique considérée s'exprime alors paramétriquement par

$$x = u^2, \qquad y = u, \qquad z = 1; \qquad (70)$$

le paramètre u est tel que si P, Q, R sont trois points fixes de la conique, M un point variable de cette même conique, le rapport anharmonique (P, Q, R, M) est donné par (u_P, u_Q, u_R, u), u_P, u_Q, u_R étant les valeurs du paramètres qui correspondent respectivement aux points P, Q, R.

Appliquons à la conique une transformation quelconque du groupe orthogonal G; elle laisse invariant en particulier l'angle V défini par le fait de correspondre au rapport anharmonique (u_P, u_Q, u_R, u) par la relation de Laguerre (56); elle induit donc une transformation homographique qui laisse ce dernier invariant; si P′, Q′, R′, M′ sont les transformés des points P, Q, R, M par la transformation orthogonale, on a

$$(P', Q', R', M') = (u'_{P'}, u_{Q'}, u_{R'}, u')$$
$$= (P, Q, R, M) = (u_P, u_Q, u_R, u);$$

u et u' sont reliés homographiquement

$$u' = \frac{\alpha u + \beta}{\gamma u + \delta},$$

[13] Garnier, *loc. cit.*, p. 90 et 135.

si x', y', z' sont les transformés de x, y, z, par T, (70) devient

$$x' = u'^2 = \left(\frac{\alpha u + \beta}{\gamma u + \delta}\right)^2, \qquad y' = u' = \frac{\alpha u + \beta}{\gamma u + \delta}\ z' = 1. \tag{70'}$$

La transformation T

$$\left.\begin{aligned} x' &= ax + by + cz \\ y' &= a'x + b'y + c'z \\ z' &= a''x + b''y + c''z \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

peut donc s'écrire

$$\left.\begin{aligned} x' &= au^2 + bu + c \\ y' &= a'u^2 + b'u + c' \\ z' &= a''u^2 + b''u + c'' \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

et s'exprime donc en fonction du seul paramètre u; en écrivant que les expressions (70′) et (72) sont proportionnelles et égalant les rapports extrêmes, on exprime les coefficients a, b, c, a', b', c', a'', b'', c'' qui figurent dans (72) en fonction des coefficients α, β, γ, δ de l'homographie (65) [14]; en faisant cette substitution, on peut écrire (71) sous la forme

$$\left.\begin{aligned} x' &= \alpha^2 x + 2\alpha\beta y + \beta^2 z \\ y' &= \alpha\gamma x + (\alpha\delta + \beta\gamma)y + \beta\delta z \\ z' &= \gamma^2 x + 2\gamma\delta y + \delta^2 z \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

on trouve de plus que

$$x'z' - y'^2 = (\alpha\delta - \beta\gamma)^2 (xz - y^2); \tag{74}$$

la substitution (71) étant par hypothèse orthogonale, on doit avoir

$$x'z' - y'^2 = xz - y^2,$$

ce qui donne

$$(\alpha\delta - \beta\gamma) = \pm 1; \tag{75}$$

la transformation (65) est donc nécessairement unimodulaire, mais positive ou négative; la représentation du groupe des rotations que nous venons de donner est donc « bivoque »; de plus, la transformation (65) est unitaire; pour le montrer, il suffit de repasser des variables x, y, z, aux variables X, Y, Z; en utilisant la définition (69); on aura

$$u = \frac{Z}{X + iY}, \qquad u' = \frac{Z'}{X' + iY'};$$

(65) s'écrit alors [15]

$$\frac{Z'}{X' + iY'} = \frac{\alpha Z + \beta(X + iY)}{\gamma Z + \delta(X + iY)}, \tag{76}$$

si α^*, β^*, γ^*, δ^* sont les imaginaires conjugués de α, β, γ, δ, on aura de même

$$\frac{Z'}{X' - iY'} = \frac{\alpha^* Z + \beta^*(X - iY)}{\gamma^* Z + \delta^*(X - iY)}. \tag{77}$$

Mais d'après l'équation (68), on a sur la conique absolue

$$\frac{X' - iY'}{Z'} = -\frac{Z'}{X' + iY'}, \qquad \frac{X - iY}{Z} = \frac{Z}{X + iY}. \tag{78}$$

En substituant aux facteurs précédents leurs valeurs tirées de (76) et de (77) et tenant compte de la deuxième relation (78), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\alpha Z + \beta(X + iY)}{\gamma Z + \delta(X + iY)} &= \frac{-\gamma^* Z - \delta^*(X - iY)}{\alpha^* Z + \beta^*(X - iY)} \\ &= \frac{-\gamma^*(X + iY) + \delta^* Z}{\alpha^*(X + iY) - \beta^* Z}, \end{aligned} \tag{79}$$

les membres extrêmes de ces relations devant être égaux pour toute valeur de $\frac{X + iY}{Z}$, on a nécessairement

$$\frac{\alpha}{\delta^*} = \frac{\beta}{-\gamma^*} = \frac{\gamma}{-\beta^*} = \frac{\delta}{\alpha^*}, \tag{80}$$

ce qui montre que α et δ, ainsi que β et γ ont même module; la valeur commune des rapports (80) peut toujours être égalée à l'unité, car α, β, γ, δ n'étant définis, comme il résulte de (65), qu'à un facteur de proportionnalité près, on peut toujours en profiter pour les multiplier par un facteur $e^{i\varphi}$ (et leurs conjugués par $e^{-i\varphi}$), en sorte que la valeur commune des rapports (80), qui était un nombre de module 1, soit ramenée à l'unité; on aura alors

$$\delta = \alpha^*, \qquad \gamma = -\beta^* \tag{81}$$

et (75) devient

$$\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = \pm 1, \tag{82}$$

en introduisant comme précédemment les paramètres homogènes u_1, u_2, u'_1, u'_2 tels que

$$u = \frac{u_1}{u_2}, \qquad u' = \frac{u'_1}{u'_2},$$

(65) se met sous la forme

$$u'_1 = \alpha u_1 + \beta u_2, \qquad u'_2 = -\beta^* u_1 + \alpha^* u_2, \tag{83}$$

avec

$$\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = \pm 1.$$

Le groupe (83) n'est pas autre chose que le groupe unitaire unimodulaire binaire de Van der Waerden; les u_1, u_2 sont les deux fonctions d'onde du spin données par Pauli; nous avons donc opéré la jonction avec la mécanique ondulatoire; l'emploi des fonctions d'onde u_1, u_2 pour décrire les phénomènes liés au spin revient à celui des grandeurs projectives; dans notre théorie, il entraîne l'abandon de la notion

(14) Garnier, *loc. cit.*, p. 91.
(15) Pour le détail des calculs, *voir* Garnier, *loc. cit.*, p. 137.

métrique d'angle et par suite celui de la rotation dans son sens ordinaire; on s'explique ainsi que l'assimilation du spin à la rotation du corpuscule élémentaire autour d'un de ses axes conduise à des résultats inexacts.

Les coefficients α, β, γ, δ sont reliés aux angles d'Euler θ, φ, χ d'une manière qui est facile à prévoir en tenant compte de la relation (56); si l'on introduit les quatre grandeurs réelles a, b, c, d telles que

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= a + ib, & \beta &= c + id \\ \gamma &= -c + id, & \delta &= a - ib \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

et si l'on fait cette substitution dans (73) en séparant le réel de l'imaginaire, on obtient les équations de la rotation réelle

$$\left.\begin{aligned} X' &= (a^2 - b^2 - c^2 + d^2)X \\ &\quad + 2(ab + cd)Y - 2(ac - bd)Z \\ Y' &= -2(ab - cd)X \\ &\quad + (a^2 - b^2 + c^2 - d^2)Y + 2(ad + bc)Z \\ Z' &= 2(ac + bd)X \\ &\quad - 2(ad - bc)Y + 2(a^2 + b^2 - c^2 - d^2)Z \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

avec

$$a^2 + b^2 + c^2 + d^2 = 1,$$

en fonction des paramètres a, b, c, d d'Olinde Rodrigues; comme ces derniers sont reliés aux angles d'Euler par les relations ([16])

$$\left.\begin{aligned} a &= \cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\varphi+\psi}{2}, & b &= -\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\varphi+\psi}{2} \\ c &= \sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{\varphi-\psi}{2}, & d &= -\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\varphi-\psi}{2} \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

on obtient

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \cos\frac{\theta}{2}\, e^{-\frac{i(\varphi+\psi)}{2}}, & \beta &= -\sin\frac{\theta}{2}\, e^{-\frac{i(\varphi-\psi)}{2}} \\ \gamma &= \sin\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{i(\varphi-\psi)}{2}}, & \delta &= \cos\frac{\theta}{2}\, e^{\frac{i(\varphi+\psi)}{2}} \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

ce sont les composantes matricielles de la fonction d'onde de spin dans la théorie de Pauli ([17]); nous verrons, dans le prochain Mémoire comment obtenir celles de Dirac.

La considération du véritable rôle joué par le groupe des rotations dans l'espace-temps ordinaire permettra d'obtenir les équations de Maxwell et la représentation sphérique des équations analogues à celles de Yukawa-Kemmer pour le mésoton.

([16]) Garnier, *loc. cit.*, p. 139.

([17]) Wigner, *Gruppentheorie und ihre anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren-Braunschweig*, 1931, p. 245.

Manuscrit reçu le 14 mai 1940.

LES CHANGEMENTS DE RÉFERENTIEL ET LA CINEMATIQUE DES ENSEMBLES DE POINTS PROBLÈMES QUI EN DÉPENDENT

Par M. Ruy Luis GOMES.

Sommaire. — Si l'on compare les formules de changement de référentiel de la Cinématique classique avec celles de la Relativité, on s'aperçoit tout de suite d'une différence essentielle. Dans les formules classiques fondées sur une simultanéité absolue il figure une équation exclusivement temporelle $t' = t$; par contre, dans les formules de la Cinématique d'Einstein, la relativité essentielle de la simultanéité oblige à la substitution de $t' = t$ par $t' = \theta\,(t, x, y, z)$, une équation où intervient l'espace et le temps.

Et le fait d'introduire dans cette équation l'espace et le temps ensemble entraîne une série de problèmes qui nous permettent de bien saisir la relativité de la simultanéité en relation avec les changements de référentiel.

Figurons-nous, par exemple, un problème où les configurations d'un même corps par rapport à deux référentiels R et R' interviennent.

Puisque la configuration d'un corps est, par définition, l'ensemble des *positions contemporaines* de ses différents points (points matériels), il s'ensuit que le système (spatial) des formules de changement $R \rightleftharpoons R'$ ne nous donnent pas une relation immédiate entre les deux configurations, en R et en R'.

Donc, les deux formes, en R et en R', ne se correspondent pas, comme dans le cas de la Cinématique classique.

M. Esclangon, dans son remarquable travail, *La Notion de Temps*, pages 45-48, s'est trouvé devant un problème à configurations (configurations d'un fil) qui l'a amené à énoncer un théorème très intéressant.

Nous nous proposons dans cette note de reprendre ce même problème, mais au point de vue plus général des *problèmes à configurations* (¹).

Ce faisant, nous en donnons quelques applications.

1. Soit (E) un ensemble de points en mouvement par rapport au référentiel R.

Les positions des points de (E) à une même date t nous donnent la configuration générale de (E) par rapport à R. Et le mouvement de (E), c'est-à-dire la succession continue de leurs configurations, sera représenté par un système comme

$$(P)\begin{cases} x = \varphi(t;\, P_0), \\ y = \psi(t;\, P_0), \\ z = \pi(t;\, P_0); \end{cases}$$

$(P_0) = [P_0,\ (x_0,\ y_0,\ z_0)]$ étant la configuration à la date $t = 0$.

Cela posé, nous nous proposons de déterminer le mouvement du *même ensemble* (E) par rapport au nouveau référentiel R' dont les coordonnées

$$x',\quad y',\quad z',\quad t'$$

se déduisent des coordonnées correspondantes

$$x,\quad y,\quad z,\quad t$$

de R au moyen des formules spéciales de Lorentz

$$L\begin{cases} x' = \dfrac{x - vt}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ y' = y, \\ z' = z, \\ t' = \dfrac{t - \dfrac{v}{c^2}x}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{cases}$$

Il s'agit donc de déterminer la succession continue des configurations de (E) en R', c'est-à-dire un système comme

$$(P')\begin{cases} x' = \varphi'(t';\, P_0), \\ y' = \psi'(t';\, P_0), \\ z' = \pi'(t';\, P_0), \end{cases}$$

un système caractérisé par *une même date* t' pour tous les points de l'ensemble.

Or, les formules de Lorentz nous donnent immédiatement des positions générales en R' :

$$P'\begin{cases} x' = \dfrac{\varphi - vt}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ y' = \psi, \\ z' = \pi. \end{cases}$$

Mais étant donné que cette position P' se rapporte à la date

$$t' = \frac{t - \dfrac{v}{c^2}\varphi(t;\, P_0)}{\sqrt{1-\beta^2}} = \Phi(t;\, P_0).$$

une date qui dépend de P_0, il s'ensuit que l'ensemble (P') de ces positions, *positions non simultanées*, ne coïncide pas avec la configuration générale de (E) par rapport au référentiel R'.

Pour arriver à cette configuration, il nous faut donc choisir convenablement les positions P en R, vu que notre but final est la simultanéité des positions correspondantes P' dans le référentiel R'.

Analytiquement, nous sommes arrivés au problème suivant :

(¹) A ce sujet je renvoie le lecteur au travail particulièrement intéressant de M. Levi-Civita : *Nuova impostazione elementare della Relatività*, nommément au nº 16, page 85, *Generalità sul moto di un corpo nella concezione relativistica.*

Déterminer la fonction $\varpi(t, P_0)$ *telle que*

$$\Phi(\varpi; P_0) = F(t)$$

soit indépendante du point P_0.

En effet, le choix des positions

$$P(\varpi; P_0) = [P]$$

étant subordonné à la loi temporelle ϖ, d'après le système

$$[P] \begin{cases} [x] = \varphi(\varpi; P_0), \\ [y] = \psi(\varpi; P_0), \\ [z] = \pi(\varpi; P_0), \end{cases}$$

nous aurons en (P'), avec

$$P' \begin{cases} x' = \dfrac{[x] - v\varpi}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \\ y' = [y], \\ z' = [z], \end{cases}$$

la configuration de (E) à la date

$$t' = F(t).$$

Or, en exprimant que Φ ne contient pas les coordonnées x_0, y_0, z_0 de P_0, il vient

$$(a) \qquad \left(1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right]\right) \operatorname{grad}\varpi = \frac{v}{c^2}[\operatorname{grad}\varphi],$$

une équation vectorielle qui sert à déterminer la fonction ϖ, donc, à faire le choix des points-positions $[P]$.

Dans le cas particulier où

$$\operatorname{grad}\varphi = 0,$$

la fonction φ ne dépendant pas de P_0, on a aussi

$$\operatorname{grad}\varpi = 0,$$

ou plus simplement

$$\varpi = t:$$

la simultanéité se transmet de R *en* R'.

C'est un résultat bien connu : *pour des points dans un même plan normal à la direction de la translation* v (φ *indépendante de* P_0), *la simultanéité se maintient dans* $R \to R'$.

Dans le cas général, au contraire, il faut s'attendre à une fonction ϖ de t et P_0, d'après l'équation de condition (a).

2. **Application géométrique.** — Supposons maintenant que l'ensemble (P_0) se réduit à une surface Σ_0.

Dans ce cas, nous avons deux surfaces-configurations générales, Σ_t et Σ'_t, respectivement pour R et R'.

Or, nous nous proposons d'établir une relation très simple entre leurs normales

$$n(p, q, r) \quad \text{et} \quad n'(p', q, r').$$

En prenant les variations des coordonnées x', y', z' de P', il vient

$$\delta x' = \sqrt{1 - \beta^2}\,\frac{[\delta\varphi]}{1 - \dfrac{v^2}{c^2}\left[\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}\right]},$$

$$\delta y' = \frac{[\delta\psi] + \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\psi}{\partial t}\right].[\delta\varphi] - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}\right].[\delta\psi]}{1 - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}\right]},$$

$$\delta z' = \frac{[\delta\pi] + \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\pi}{\partial t}\right].[\delta\varphi] - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}\right].[\delta\pi]}{1 - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}\right]},$$

vu que

$$\delta\varpi = \frac{\dfrac{v}{c^2}}{1 - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{\partial\varphi}{\partial t}\right]}[\delta\varphi].$$

Mais en ajoutant ces trois équations après les avoir multipliées respectivement par

$$\frac{p}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad q, \quad r,$$

on a

$$(\mathrm{I}) \qquad \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}\left(p - \frac{v}{c^2}\, n\,|[V]\right)\delta x' + q\,\delta y' + r\,\delta z' = n\,|[\Delta p],$$

en posant

$$V = V\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}, \frac{\partial\psi}{\partial t}, \frac{\partial\pi}{\partial t}\right) = \text{vitesse de } P \text{ en } R$$

et

$\Delta P = \Delta P(\delta\varphi, \delta\psi, \delta\pi) =$ déplacement sur le plan tangent à Σ_t au point P.

Dans cette déduction, qui se termine par l'équation fondamentale (I), il n'y a aucune hypothèse spéciale sur le vecteur $n(p, q, r)$; *il s'agit d'un vecteur quelconque.*

Mais si l'on suppose, au contraire, qu'il coïncide avec *la normale* à la surface configuration Σ_ϖ au point $[P]$, il vient

$$n\,|[\Delta P] = 0$$

et, par conséquent,

$$(\mathrm{II}) \qquad \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}\left(p - \frac{v}{c^2}\, n\,|[V]\right)\delta x' + q\,\delta y' + r\,\delta z' = 0.$$

Donc, les deux vecteurs

$$\delta P'(\delta x', \delta y', \delta z')$$

et

$$\frac{1}{\sqrt{1 - p^2}}\left(p - \frac{v}{c^2}\, n\,|[V]\right), \quad q, \quad r$$

sont toujours *orthogonaux.*

Et $\delta P'$ étant sur le plan tangent à $\Sigma'_{t'}$ au point P', puisque t' ne dépend que de t, on a

$$n' \left\{ \begin{aligned} & p' = k \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(p - \frac{v}{c^2} n \mid [V] \right), \\ & q' = k.q, \qquad r' = kr. \end{aligned} \right.$$

Ces formules nous donnent la relation entre les deux normales :

$n(p, q, r)$, normale à Σ_{ϖ} au point $[P]$,
$n'(p', q', r')$ » $\Sigma'_{t'}$ » P'.

3. **Application. L'aberration de la lumière.** — En identifiant Σ_t avec la surface de l'onde — front d'onde à la date t — les normales n et n' coïncideront avec les rayons en R et en R'. Et les formules que l'on vient d'obtenir contiennent le problème de l'*aberration* pour deux observateurs en translation relative comme R et R'.

Mais dans le vide on a

$$n \mid V = c.$$

Donc

$$p' = \frac{k}{\sqrt{1-\beta^2}}(p - \beta), \quad q' = kq, \quad r' = kr,$$

ou encore

$$n' \left\{ \begin{aligned} & p' = \frac{p-\beta}{1-\beta p}, \\ & q' = \sqrt{1-\beta^2}\,\frac{q}{1-\beta p}, \\ & r' = \sqrt{1-\beta^2}\,\frac{r}{1-\beta p}. \end{aligned} \right.$$

4. **Application géométrique. Problème de M. Esclangon.** — Supposons maintenant que la surface-configuration Σ_t se réduit à un plan Π qui se déplace par parallélisme dans le référentiel R.

Dans ce cas la normale $n(p, q, r)$ ne dépend pas du point $[P]$, p, q, r étant donc des *constantes*.

Et si

$$n \mid [V]$$

se maintient aussi constant, il s'ensuit que la surface $\Sigma'_{t'}$ se réduit à un plan Π' qui se déplace aussi par parallélisme dans le référentiel R'. Or, le produit scalaire

$$n \mid V$$

représente *la projection de la vitesse V sur la normale n à la surface* Σ_t.

Donc, la condition nécessaire et suffisante pour que les surfaces Σ et Σ' se déplacent par parallélisme dans les référentiels respectifs c'est que la vitesse V ait une projection constante sur la normale n de Σ.

Ce résultat, dans le cas d'une droite (un fil), a été étudié et résolu par M. Esclangon dans l'ouvrage déjà cité. Et ce fut en prenant connaissance de ce problème que m'est venue l'idée de la généralisation précédente.

Centres de gravité en R et R'. — Le point général P de la configuration de l'ensemble (E) en R étant donné par le système

$$P \left\{ \begin{aligned} & x = \varphi(t; P_0), \\ & y = \psi(t; P_0), \\ & z = \pi(t; P_0), \end{aligned} \right.$$

on aura en

$$\mathcal{M} \left\{ \begin{aligned} & \mathcal{M}_x = \int_{(P_0)} \rho x \, dv_0, \\ & \mathcal{M}_y = \int_{(P_0)} \rho y \, dv_0, \\ & \mathcal{M}_z = \int_{(P_0)} \rho z \, dv_0, \end{aligned} \right.$$

le centre de gravité de (E) pour la densité

$$\rho(x_0, y_0, z_0) = \rho \quad (^1),$$

avec

$$\int_{(P_0)} \rho \, dv_0 = 1.$$

Pour le référentiel R' nous aurons de même

$$M' \left\{ \begin{aligned} & \mathcal{M}'_x = \int_{(P_0)} \rho x' \, dv_0, \\ & \mathcal{M}'_y = \int_{(P_0)} \rho y' \, dv_0, \\ & \mathcal{M}'_z = \int_{(P_0)} \rho z' \, dv_0, \end{aligned} \right.$$

M' étant donc *le centre de gravité* pour R'.

Mais $(P') = [P'(x', y', z')]$ devant être une configuration générale de (E) pour R', il s'ensuit que l'on doit prendre

$$P' \left\{ \begin{aligned} & x' = \frac{[x] - v\varpi}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ & y' = [y], \\ & z' = [z]; \end{aligned} \right.$$

$\mathcal{M}$ se rapportant ainsi à la date

$$t' = \frac{\varpi - \frac{v}{c^2}[x]}{\sqrt{1-\beta^2}} = F(t).$$

Nous avons donc deux centres :

$\mathcal{M}$ centre de (P).......... date t
$\mathcal{M}'$ centre de (P')......... date $F(t)$

Mais d'un autre point de vue

$$\mathcal{M}, \quad t$$

caractérisent un événement qui par rapport au référentiel R' possède les coordonnées

$$\mathcal{N}' \left\{ \begin{aligned} & \mathcal{N}'_x = \frac{\mathcal{M}_x - vt}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ & \mathcal{N}'_y = \mathcal{M}_y, \\ & \mathcal{N}' = \mathcal{M}_z \end{aligned} \right.$$

(1) Dans une autre Note le cas plus général d'une densité fonction du temps sera étudié.

et

$$t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}\mathcal{M}_x}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

En général $\mathcal{M}'$ et $\mathcal{N}'$ ne coïncident pas

$$\mathcal{M}' \neq \mathcal{N}'.$$

Mais il n'est pas sans intérêt de connaître les conditions dans lesquelles se vérifie cette coïncidence

$$\mathcal{M}' = \mathcal{N}'.$$

D'abord il faut exiger la coïncidence des dates t' de $\mathcal{N}'$ et $F(t)$ de $\mathcal{M}'$.

Pour cela, on doit déterminer une nouvelle fonction $f(t)$ de manière que

$$\frac{f(t) - \frac{v}{c^2}\mathcal{M}_x[f(t)]}{\sqrt{1-\beta^2}} = F(t) = \frac{\varpi - \frac{v}{c^2}[x]}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad (1)$$

c'est-à-dire

$$t'[f(t)] = F(t).$$

Et les équations de conditions (pour $\mathcal{M}' = \mathcal{N}'$) seront

$$\mathcal{N}' \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{N}'_x = \mathcal{M}'_x \\ \mathcal{N}'_y = \mathcal{M}'_y \\ \mathcal{N}'_z = \mathcal{M}'_z \end{array} \right\} \mathcal{M}'.$$

En explicitant la première, il vient

$$\mathcal{M}_x[f(t)] - v f(t) = \int_{(P_0)} \rho[x]\,dv_0 - v\int_{(P_0)} \rho\varpi\,dv_0.$$

Mais de (1), par intégration, il vient

$$f(t) - \frac{v}{c^2}\mathcal{M}_x[f(t)] = \int_{(P_0)} \rho\varpi\,dv_0 - \frac{v}{c^2}\int_{(P_0)} \rho[x]\,dv_0.$$

Donc,

$$\mathcal{M}_x[f(t)] = \int_{(P_0)} \rho[x]\,dv_0 = \overline{\mathcal{M}}_x,$$

représentant par

$$\overline{\mathcal{M}}(\overline{\mathcal{M}}_x, \overline{\mathcal{M}}_y, \overline{\mathcal{M}}_z)$$

le *centre de* $[P]$ pour la même densité ρ.

Les deux autres équations donnent aussi

$$\mathcal{M}_y[f(t)] = \overline{\mathcal{M}}_y, \qquad \mathcal{M}_z[f(t)] = \overline{\mathcal{M}}_z.$$

Dans une seule équation, nous écrirons donc

$$\mathcal{M}[f(t)] = \overline{\mathcal{M}}.$$

La condition nécessaire et suffisante pour la coïncidence des deux centres $\mathcal{M}'$ et $\mathcal{N}'$ à la même date

$$F(t),$$

c'est que le centre $\mathcal{M}$ de $[P]$ à la date

$$f(t)$$

coïncide avec le centre $\overline{\mathcal{M}}$ de $[P]$ à la date t.

Le mouvement des centres $\mathcal{M}$ et $\mathcal{M}'$. Quelques résultats fondamentaux. — En dérivant par rapport au temps t les formules fondamentales

$$P' \left\{ \begin{array}{l} x' = \dfrac{[x] - v\varpi}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ y' = [y], \\ z' = [z], \end{array} \right.$$

il vient

$$\left. \begin{array}{l} F'\dfrac{dx'}{dt'} = \dfrac{\left[\dfrac{dx}{dt}\right] - v\dfrac{\partial\varpi}{\partial t}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ F'\dfrac{dy'}{dt'} = \left[\dfrac{dy}{dt}\right]\dfrac{\partial\varpi}{\partial t}, \\ F'\dfrac{dz'}{dt'} = \left[\dfrac{dz}{dt}\right]\dfrac{\partial\varpi}{\partial t}. \end{array} \right\} \qquad (2)$$

Mais nous avons aussi

$$F' = \frac{1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{dx}{dt}\right]}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\frac{\partial\varpi}{\partial t}.$$

Donc

$$V' \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{dx'}{dt'} = \dfrac{\left[\dfrac{dx}{dt}\right] - v}{1 - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{dx}{dt}\right]}, \\ \dfrac{dy'}{dt'} = \sqrt{1-\beta^2}\,\dfrac{\left[\dfrac{dy}{dt}\right]}{1 - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{dx}{dt}\right]}, \\ \dfrac{dz'}{dt'} = \sqrt{1-\beta^2}\,\dfrac{\left[\dfrac{dz}{dt}\right]}{1 - \dfrac{v}{c^2}\left[\dfrac{dx}{dt}\right]}. \end{array} \right.$$

Ce sont des formules analogues à celles de la cinématique du point. Mais nous ne devons pas oublier qu'ici, cinématique des systèmes, la vitesse

$$[V] \qquad \left[\frac{dx}{dt}\right], \quad \left[\frac{dy}{dt}\right], \quad \left[\frac{dz}{dt}\right]$$

se rapporte à une date

$$\varpi(t;\,P_0),$$

qui varie avec le point P_0.

C'est-à-dire, pour avoir des vitesses V' contemporaines, référentiel R', il nous faut considérer des vitesses (V) non contemporaines, référentiel R.

Cela posé, prenons les intégrales du système (2). Il viendra

$$F'\int_{(P_0)} \rho\,\frac{dx'}{dt'}\,dv_0 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\left\{\int_{(P_0)} \rho\,\frac{\partial\varpi}{\partial t}\left[\frac{dx}{dt}\right]dv_0 - \int_{(P_0)} v\rho\,\frac{\partial\varpi}{\partial t}\,dv_0\right\},$$

pour la première équation.

Mais de

$$F' = \frac{1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{dx}{dt}\right]}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{\partial \varpi}{\partial t},$$

par intégration aussi, on a

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t} dv_0 = F' + \frac{\frac{v}{c^2}}{\sqrt{1-\beta^2}} \int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t}\left[\frac{dx}{dt}\right] dv_0.$$

Donc

$$F' \int_{(P_0)} \rho \frac{dx'}{dt'} dv_0 = \sqrt{1-\beta^2} \int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t}\left[\frac{dx}{dt}\right] dv_0 - vF'. \quad (3)$$

Pour les deux autres équations, il viendra

$$\left.\begin{aligned} F' \int_{(P_0)} \rho \frac{dy'}{dt'} dv_0 &= \int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t}\left[\frac{dy}{dt}\right] dv_0, \\ F' \int_{(P_0)} \rho \frac{dz'}{dt'} dv_0 &= \int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t}\left[\frac{dz}{dt}\right] dv_0. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

On peut écrire aussi, après une nouvelle dérivation,

$$F' \frac{d^2 \mathfrak{M}'_x}{dt'^2} = \sqrt{1-\beta^2} \frac{d}{dt}\left\{\frac{\frac{d\overline{\mathfrak{M}}_x}{dt}}{F'}\right\},$$

$$F' \frac{d^2 \mathfrak{M}'_y}{dt'^2} = \frac{d}{dt}\left\{\frac{\frac{d\overline{\mathfrak{M}}_y}{dt}}{F'}\right\},$$

$$F' \frac{d^2 \mathfrak{M}'_z}{dt'^2} = \frac{d}{dt}\left\{\frac{\frac{d\overline{\mathfrak{M}}_z}{dt}}{F'}\right\}.$$

Ce système nous permet de déterminer le mouvement du centre

$$\mathfrak{M}' \; (\mathfrak{M}'_x, \mathfrak{M}'_y, \mathfrak{M}'_z),$$

dans le référentiel R', une fois que soit donné le mouvement correspondant du centre

$$\overline{\mathfrak{M}} \; (\overline{\mathfrak{M}}_x, \overline{\mathfrak{M}}_y, \overline{\mathfrak{M}}_z)$$

dans le référentiel R.

Mais le terme caractéristique est

$$\frac{1}{F'} \frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dt},$$

qui dépend de la fonction F et de la vitesse du centre $\overline{\mathfrak{M}}$ de l'ensemble associé ($[P]$).

Dans le cas particulier où

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{\frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dt}}{F'}\right\} = 0,$$

on a

$$\frac{d^2 \mathfrak{M}'}{dt'^2} = 0,$$

et le mouvement du centre $\mathfrak{N}'$ est donc *rectiligne* et *uniforme*.

Or,

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{\frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dt}}{F'}\right\} = 0 \quad \to \quad \frac{1}{F'} \frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dt} = \mathcal{C},$$

d'où

$$\frac{d\overline{\mathfrak{M}}}{dt} = F'\mathcal{C} :$$

le centre $\overline{\mathfrak{M}}$ a aussi un mouvement rectiligne. Mais sa vitesse n'est pas constante : *elle* est *proportionnelle à la dérivée de la fonction F.*

Nous avons par conséquent le résultat :

La condition nécessaire et suffisante pour que le mouvement de $\mathfrak{M}'$ référentiel R' soit rectiligne et uniforme, est que la vitesse vectorielle de $\overline{\mathfrak{M}}$ soit proportionnelle à la dérivée de la fonction F.

Pour un seul point, on sait que la caractéristique *rectiligne* et *uniforme* se transmet intacte dans le changement $R \to R'$.

Ici, dans le cinématique des ensembles, excepté le cas où F est une fonction linéaire du temps t, cette caractéristique-là n'est pas transmise dans le changement $R \to R'$.

Une relation différentielle entre les quatre centres $\mathfrak{M}', \mathfrak{N}', \mathfrak{M}, \overline{\mathfrak{M}}$. — Partant de

$$\frac{f(t) - \frac{v}{c^2}\mathfrak{M}_x[f(t)]}{\sqrt{1-\beta^2}} = F(t) = \frac{\varpi - \frac{v}{c^2}[x]}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

on a

$$f'\left(1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{d\mathfrak{M}_x}{dt}\right]_f\right) = \sqrt{1-\beta^2}\, F' = \frac{\partial \varpi}{\partial t} - \frac{v}{c^2}\frac{d[\overline{\mathfrak{M}}_x]}{dt}. \quad (4)$$

En éliminant

$$\frac{d\overline{\mathfrak{M}}_x}{dt}$$

entre le système (3) et (4), il vient

$$\frac{d\mathfrak{M}'_x}{dt'} = \frac{\left[\frac{d\mathfrak{M}_x}{dt}\right]_f - v}{1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{d\mathfrak{M}_x}{dt}\right]_f} + \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{F'}\frac{c^2}{v}\left\{\int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t} dv_0 - f'\right\}.$$

Mais de (4) on déduit encore, par intégration,

$$\int_{(P_0)} \rho \frac{\partial \varpi}{\partial t} dv_0 - f' = \frac{v}{c^2}\left(\frac{d\overline{\mathfrak{M}}_x}{dt} - \left[\frac{d\mathfrak{M}_x}{dt}\right]_f\right).$$

Donc,

$$\frac{d\mathfrak{M}'_x}{dt'} = \frac{\left[\frac{d\mathfrak{M}_x}{dt}\right]_f - v}{1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{d\mathfrak{M}_x}{dt}\right]_f} + \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{F'}\frac{d}{dt}\left\{\overline{\mathfrak{M}}_x - [\mathfrak{M}_x]_f\right\}.$$

Pour ce qui se rapporte au terme fractionnaire, remarquons d'abord qu'en étant

$$\mathcal{N}'_x = \frac{\mathcal{M}_x - vt}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}\mathcal{M}_x}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

il vient

$$\frac{d\mathcal{N}'_x}{dt'} = \frac{\frac{d\mathcal{M}_x}{dt} - v}{1 - \frac{v}{c^2}\frac{d\mathcal{M}_x}{dt}}.$$

Donc, pour

$$t' = \frac{f - \frac{v}{c^2}[\mathcal{M}_x]_f}{\sqrt{1-\beta^2}} = F(t),$$

on a

$$\frac{d\mathcal{N}'_x}{dt'} = \frac{\left[\frac{d\mathcal{M}_x}{dt}\right]_f - v}{1 - \frac{v}{c^2}\left[\frac{d\mathcal{M}_x}{dt}\right]}.$$

Nous avons donc, en dernier résultat,

$$\frac{d}{dt}\left\{ \mathcal{M}' - \mathcal{N}' - \sqrt{1-\beta^2}\left(\overline{\mathcal{M}}_x - [\mathcal{M}_x]_f\right) \right\} = 0. \qquad (5)$$

Les deux autres équations prendront la forme

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\left\{ \mathcal{M}'_y - \mathcal{N}'_y - \left(\overline{\mathcal{M}}_y - [\mathcal{M}_y]_f\right) \right\} = 0, \\ &\frac{d}{dt}\left\{ \mathcal{M}'_z - \mathcal{N}'_z - \left(\overline{\mathcal{M}}_z - [\mathcal{M}_z]_f\right) \right\} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Ce sont des équations différentielles qui renferment les quatre centres

$$\mathcal{M}, \mathcal{M}, \mathcal{M}' \quad \text{et} \quad \mathcal{N}',$$

d'un ensemble général $(P) = (\varphi, \psi, \pi)$.

Dans le cas où

$$\overline{\mathcal{M}} = [\mathcal{M}]_f,$$

on a

$$\frac{d}{dt}(\mathcal{M}' - \mathcal{N}') = 0$$

ou

$$\mathcal{M}' = \mathcal{N}' + \text{const.}$$

Mais nous avons déjà démontré que

$$\mathcal{M}' = \mathcal{N}'.$$

Donc, la constante est égale à zéro (dans ce cas). On doit remarquer que les centres

$$\mathcal{M}, \overline{\mathcal{M}}, \mathcal{M}',$$

sont rapportés à des dates différentes :

$\mathcal{M}$ centre de (P).......... date $f(t)$
$\overline{\mathcal{M}}$ centre de $([P])$........ date t
$\mathcal{M}'$ centre de (P').......... date $t' = F(t)$

Finalement, le point $\mathcal{N}'$, qui correspond à $\mathcal{M}$, se rapporte aussi à la date $t' = F(t)$ centre $\mathcal{M}'$.

En résumé : quand on passe de la cinématique classique à la cinématique relativiste, mais toujours dans l'hypothèse d'un système (E) de points, on est obligé de distinguer les quatre centres

$$\mathcal{M}, \overline{\mathcal{M}}, \mathcal{M}', \mathcal{N}'.$$

En outre, ces points ne coïncident pas en général pendant le mouvement de l'ensemble (E).

Mais ce qui ne laisse pas de mériter une référence spéciale c'est le fait que les quatre points

$$\mathcal{M}, \overline{\mathcal{M}}, \mathcal{M}' \quad \text{et} \quad \mathcal{N}'$$

restent toujours solidaires les uns des autres, cette solidarité ayant son expression analytique dans le système différentiel (5).

Dans la cinématique classique, au contraire, on a tout simplement

$$\mathcal{M} = \overline{\mathcal{M}}, \qquad \mathcal{M}' = \mathcal{N}'.$$

Manuscrit reçu le 25 mars 1939.

QUELQUES REMARQUES SUR LES COURBES D'ENREGISTREMENT MICROPHOTOMÉTRIQUE DES SPECTRES D'ABSORPTION *K* DES RAYONS X

Par Constantin KURYLENKO.
Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

Sommaire. — L'auteur, au cours de ses recherches sur les franges voisines de la discontinuité *K* des rayons X, a eu l'occasion de faire quelques observations sur la qualité des courbes d'enregistrement que l'on obtient avec les différents microphotomètres en usage courant dans certains laboratoires français et étrangers. Il précise quelques causes d'erreurs qui apparaissent parfois dans les enregistrements microphotométriques et il indique les moyens pratiques d'y remédier.

Introduction. — Lorsqu'on enregistre les courbes microphotométriques des films ou des plaques *vierges*, que l'on emploie dans la spectroscopie des rayons X, on constate que ces courbes ne sont pas absolument linéaires : elles présentent des « dentelures » plus ou moins prononcées (*fig.* 1).

Fig. 1.

Ces « dentelures » sont dues généralement « aux impuretés » de la gélatine des plaques (ou des films) *vierges* et la pratique de la microphotométrie indique que le nombre et l'amplitude de ces « dentelures » *croissent* avec la sensibilité des plaques employées.

Maintenant, si l'on enregistre le fond continu d'un spectre d'absorption *K* des rayons X sur une plaque (ou un film), on constate que ces deux facteurs caractéristiques « des dentelures » subissent des variations par rapport à ceux que l'on a observés sur les plaques vierges : *ils diminuent en général.*

On explique ce fait [1] en admettant que les grains d'argent apparus dans la plaque (ou le film) (lorsqu'ils ont été convenablement exposés, développés et fixés) neutralisent en quelque sorte l'influence des « impuretés » sur l'aspect de la courbe microphotométrique obtenue; dans ces conditions, les déplacements du spot du galvanomètre du microphotomètre deviennent plus réguliers.

Enfin, lorsqu'on veut enregistrer les spectres des franges qui accompagnent la discontinuité *K* des rayons X et qui se détachent faiblement du fond continu de la plaque (ou du film), on risque de masquer le phénomène étudié par les grandes variations de ces « dentelures »; quant à l'emploi des plaques (ou des films) de plus en plus grande sensibilité, en vue d'augmenter le contraste, il n'y faut pas songer, puisque, nous l'avons vu ci-dessus, l'intensité des « dentelures » croît précisément avec la sensibilité des plaques (ou des films).

De plus, la sensibilité des plaques (ou des films) du point de vue de la microphotométrie apparaît

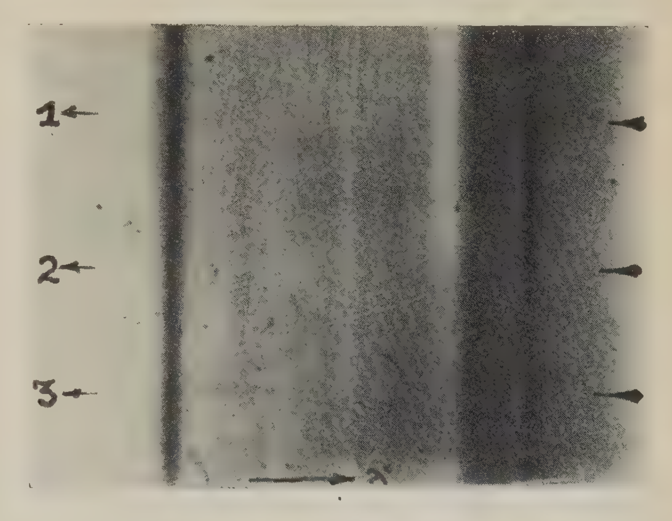


Fig. 2.

comme une propriété « hétérogène », c'est-à-dire qu'elle varie d'un point à l'autre de la plaque (ou du film). Ce défaut peut être atténué par l'enregistrement microphotométrique dans différentes régions du spectre étudié. Par exemple, la figure 2 indique trois directions selon lesquelles nous avons effectué les enregistrements microphotométriques du spectre d'absorption *K* et des franges voisines de la discontinuité *K* du fer. La figure 3 montre les courbes microphotométriques correspondantes.

Par ailleurs, on se heurte, dans l'enregistrement des spectres d'absorption *K*, à une autre difficulté.

[1] Orstein-Moll-Burger, *Objective Spektralphotometrie*, 1932, p. 75, Heft 108/109. Sammlung Vieweg.

Les raies d'émission, nécessaires pour l'étalonnage du spectre, créent parfois un effet nuisible.

Ces raies sont *toujours* surexposées, lorsqu'on étudie les franges qui accompagnent les spectres d'absorption *K* (*voir* p. 349). Dans certains cas, les poses dépassent une centaine d'heures (²); les raies d'émission apparaissent alors avec des bords larges plus ou moins « lavés » (« diffusés »). Cet inconvénient est particulièrement gênant dans l'étude de certains spectres, par exemple, le spectre d'absorption *K* du cuivre, avec anticathode de platine; les courbes microphotométriques des raies d'émission effacent les détails du spectre étudié.

Partie expérimentale. — Nous avons examiné environ 300 clichés de spectres d'absorption *K* des rayons X en vue d'établir les conditions les meilleures pour éviter les effets parasites dont il vient d'être question.

Ces différents clichés ont été explorés à l'aide de plusieurs microphotomètres : ceux de MM. Siegbahn, Chalonge et Lambert, et Moll.

Bien entendu, toutes les précautions habituelles ont été prises pour éviter que des erreurs accidentelles (rayures, taches de doigt) viennent modifier les clichés étudiés; en dehors de l'examen au microphotomètre, ceux-ci étaient soigneusement conservés et classés dans des pochettes de cellophane.

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence sur les enregistrements microphotométriques de deux facteurs importants : la vitesse du chariot porte-film et la largeur de la fente de la source lumineuse. Nous allons l'illustrer par quelques exemples.

Premier exemple. — Le spectre d'absorption *K* du fer est enregistré au microphotomètre de Moll dans les conditions suivantes : la fente de la source lumineuse est très fine et le chariot, porte-film, a une grande vitesse. La courbe microphotométrique obtenue (*fig.* 4) indique que ces conditions sont défectueuses : nous avons de grandes « dentelures » et certaines raies d'émission (*A* et *B*) sont asymétriques.

Enfin, le bord ascendant de la bande d'absorption *K* du fer possède du côté des courtes longueurs d'onde une irrégularité *C*, sans qu'il y ait lieu pour cela de penser à la présence d'un phénomène nouveau (³).

(²) J. Veldkamp, *Thèse*, Groningen, 1934, p. 20.

(³) Contrairement à ce qui a été affirmé par ailleurs, *voir* T. Hayasi, *Science Reports of the Tôhoku Imper. Univ.*, 1ʳᵉ série, vol. XXV, n° 4, p. 665 et la figure 9.

Deuxième exemple. — En diminuant la vitesse du chariot porte-film et en augmentant l'ouverture de la fente de la source lumineuse, nous avons obtenu une courbe microphotométrique qui est sensiblement améliorée : les « dentelures » sont diminuées et l'irrégularité *C* dans la bande *K* a disparu (*fig.* 5).

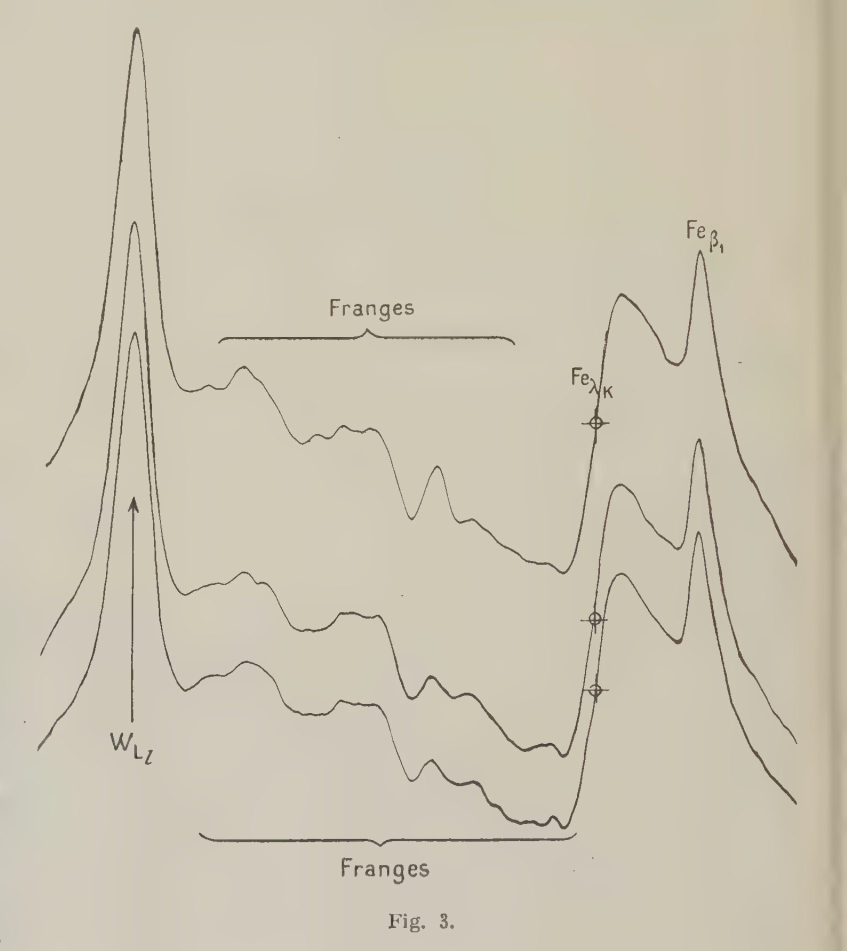


Fig. 3.

Troisième exemple. — Pour souligner l'importance du réglage de la fente du microphotomètre, nous avons effectué les enregistrements du spectre d'absorption *K* du cuivre en faisant varier l'ouverture de la fente à vitesse constante (ni trop grande, ni trop petite) du chariot porte-film.

a. L'ouverture de la fente étant très fine, nous constatons que la courbe microphotométrique obtenue (*fig.* 6) est inutilisable : les « dentelures » sont tellement nombreuses qu'il est impossible de tirer quelques conclusions pratiques relatives au spectre d'absorption *K* du cuivre.

b. L'ouverture de la fente a été augmentée de nouveau, la vitesse du chariot porte-film étant la même que ci-dessus. La courbe obtenue (*fig.* 7) est sensiblement améliorée, mais la présence des franges, qui accompagnent le spectre d'absorption *K* du cuivre, paraît douteuse.

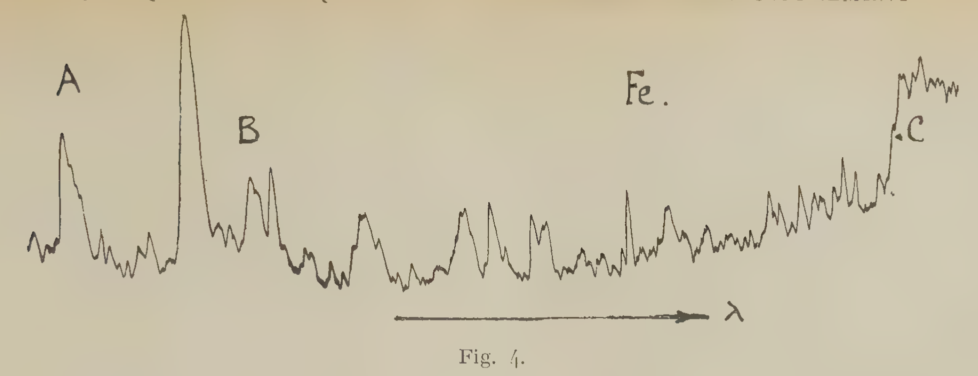


Fig. 4.

c. Mais, dans les conditions intermédiaires entre les conditions extrêmes précédentes (choisies spécialement pour que l'ouverture de la fente de la source

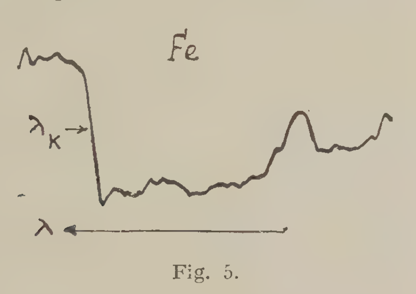


Fig. 5.

lumineuse convienne à la sensibilité du film employé) la courbe microphotométrique (*fig.* 8) montre que les raies d'émission enregistrées sont symétriques, que la bande d'absorption K ne contient plus l'irrégularité C et que les sinuosités de la courbe enre-

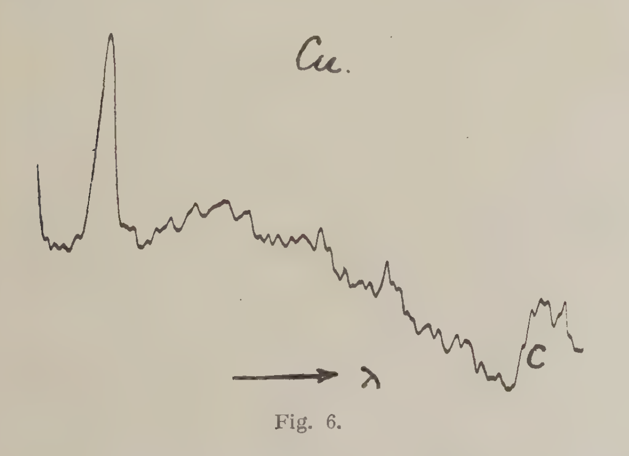


Fig. 6.

gistrée, du côté des courtes longueurs d'onde, sont dues réellement à la présence des franges qui accompagnent le spectre K du cuivre.

Enfin, pour plus de sûreté, nous avons effectué dans les mêmes conditions de travail, l'examen microphotométrique en *deux régions* du spectre d'absorption K du cuivre : les enregistrements obtenus sont représentés sur la figure 8. On voit qu'ils sont parfaitement identiques.

L'exemple de l'enregistrement du spectre d'absorption K du cuivre montre donc combien il faut être prudent dans l'emploi du microphotomètre, en particulier dans le cas des franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X.

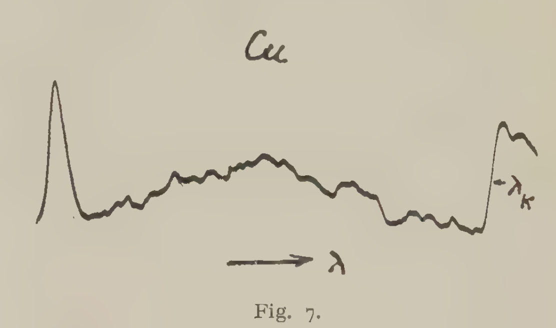


Fig. 7.

Temps d'exposition optimum. — L'emploi des courbes microphotométriques permet également de déterminer le temps d'exposition le plus favorable pour l'obtention du spectre. Une surexposition est, en effet, très nuisible, au même titre d'ailleurs qu'une sous-exposition. Il est donc intéressant d'avoir pour guide une méthode qui, par une simple expérience initiale, permet de connaître ce temps de pose que nous appelons le temps d'*exposition optimum*, et dont le rôle est très important, puisque le succès de l'enregistrement ultérieur au microphotomètre dépend essentiellement de la qualité du spectre obtenu.

Le principe de la méthode est le suivant : on effectue sur le cliché une série de mesures à l'aide du microphotomètre : 1° dans la région de la transparence du film; 2° dans le domaine du spectre étudié; 3° dans la partie relative au fond continu. On obtient alors des déviations du galvanomètre du microphotomètre

D_0 liée à la transparence du film;
D_r » à la raie (ou discontinuité K);
D_f » au fond continu du film.

On entend, par noircissement s, le logarithme décimal du quotient des deux déviations D_0 et D_r, ou bien D_0 et D_f.

On a donc

$$s_r = \mathrm{Log}_{10} \frac{D_0}{D_r}$$

pour la raie (ou discontinuité K),

$$s_f = \mathrm{Log}_{10} \frac{D_0}{D_f}$$

pour le fond continu. L'étude du contraste du spectre effectué par M. Julio Palacios ([4]) montre que le temps d'exposition *optimum* et le temps expérimental t sont liés par la relation

$$t_{\text{optim.}} = t \frac{1}{s_r - s_f} \mathrm{Log}_{10} \frac{s_r}{s_f}.$$

Dans cette expression, les paramètres s_r et s_f correspondant au temps d'exposition t sont déterminés à l'aide d'une étude préalable; on en déduit alors le *temps d'exposition optimum.*

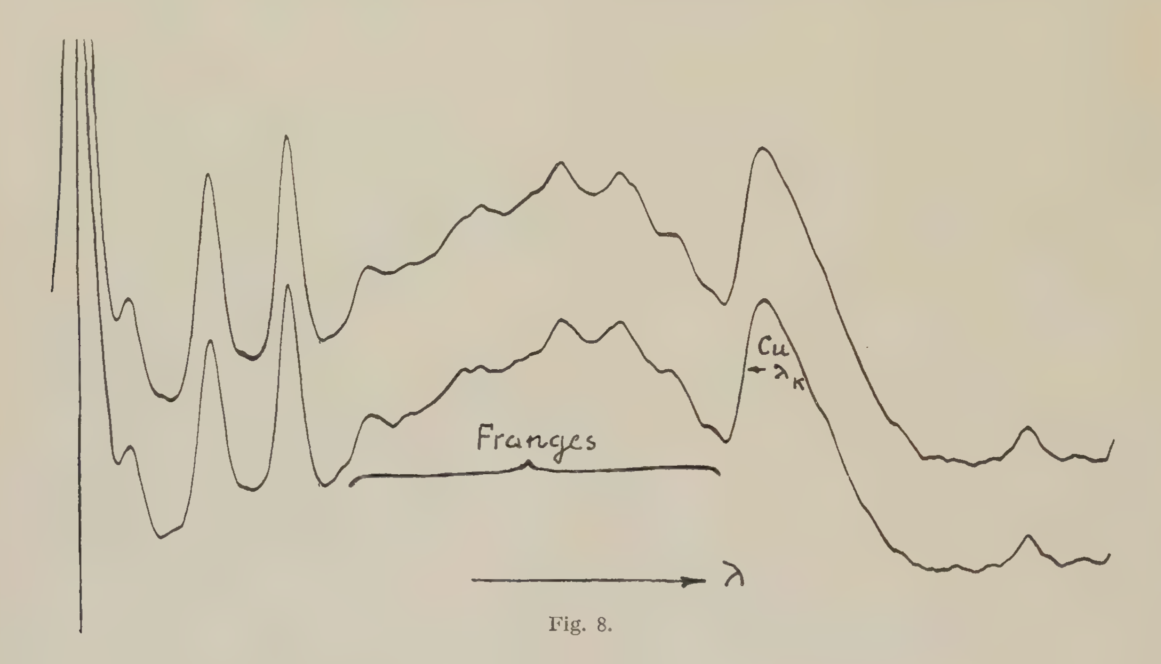


Fig. 8.

Nous allons illustrer ces considérations à l'aide d'un exemple. On a réalisé le spectre d'absorption K du cuivre à l'aide d'un tube à rayons X du Professeur Siegbahn dans les conditions suivantes :

Tension	18 000 V
Intensité	25 mA
Anticathode de platine, temps de pose	$11^{h}30^{m}$

En effectuant l'examen microphotométrique de ce spectre, on a obtenu (*fig.* 9)

$D_0 = 260$ mm liée à la transparence du film;
$D_1 = D'_r = 21$ mm » à la bande d'absorption K;
$D_3 = D_f = 76$ mm » au fond continu du film;
$D_2 = D''_r = 72$ mm » aux franges (*structure fine*).

De ce qui précède, il résulte que

$$s'_r = \mathrm{Log}_{10} \frac{D_0}{D'_r} = \mathrm{Log}_{10} \frac{260}{21} = 1{,}092_7,$$

$$s_f = \mathrm{Log}_{10} \frac{D_0}{D_f} = \mathrm{Log}_{10} \frac{260}{76} = 0{,}534_2,$$

pour la bande K et

$$s''_r = \mathrm{Log}_{10} \frac{D_0}{D''_r} = \mathrm{Log}_{10} \frac{260}{72} = 0{,}557_6,$$

$$s_f = \mathrm{Log}_{10} \frac{D_0}{D_f} = \mathrm{Log}_{10} \frac{260}{76} = 0{,}534_2,$$

pour les franges.

Donc, les temps *optima* d'exposition sont ([5]) :

$$t'_{\text{optim.}} = t \frac{1}{s'_r - s_f} \mathrm{Log}_{10} \frac{s'_r}{s_f} = 6 \text{ h } 24 \text{ min}$$

pour la bande K et

$$t''_{\text{optim.}} = t \frac{1}{s''_r - s_f} \mathrm{Log}_{10} \frac{s''_r}{s_f} = 9 \text{ h } 9 \text{ min}$$

pour les franges.

Conclusions. — Pour obtenir un bon enregistrement microphotométrique d'un spectre d'absorption K des rayons X, il faut :

([4]) *Voir* C. KURYLENKO, Franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X, *Thèse*, Paris, 1939, p. 41-43 (Jouve et Cie, Éditeurs, Paris); *J. de Physique et le Radium*, 1940, **4**, p. 134-145.

([5]) A titre de comparaison, il est rappelé que le temps d'exposition optimum pour les raies d'émission de $\mathrm{PtL}_{\alpha_1, \alpha_2}$ est de l'ordre de 15 min.

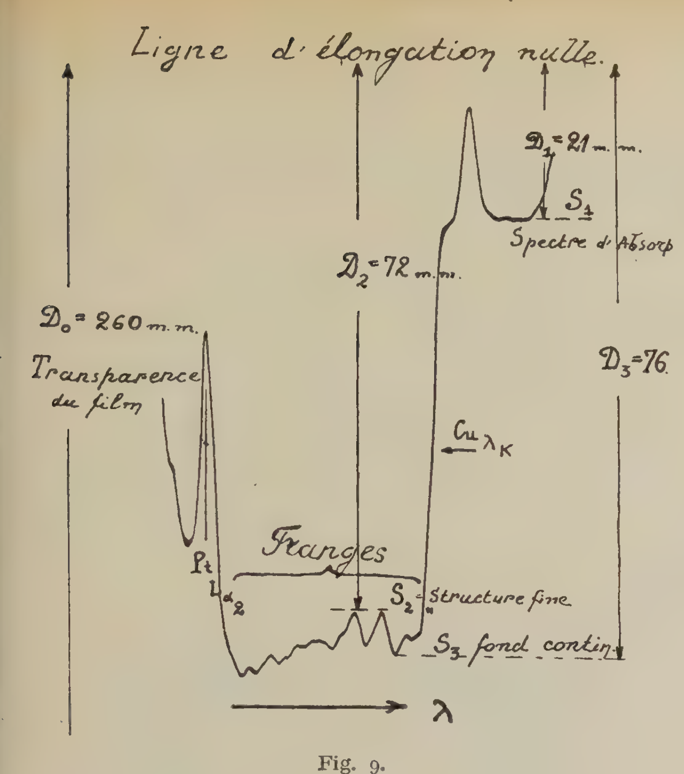


Fig. 9.

1° Régler convenablement la vitesse du chariot porte-film;

2° Donner à la fente de la source lumineuse du microphotomètre une ouverture telle que les « dentelures » ne modifient pas le spectre enregistré;

3° Effectuer l'enregistrement suivant *deux* ou *trois* directions du spectre afin de contrôler la fidélité du phénomène;

4° Déterminer par une expérience préalable le temps d'exposition *optimum*.

Il est évident que ces considérations s'appliquent aisément, non seulement aux spectres des rayons X, mais aussi à d'autres spectres : ultraviolets, etc.

Je suis heureux d'adresser à MM. les Professeurs Charles Mauguin, membre de l'Institut, et Léon Brillouin, ma reconnaissance pour la bienveillance qu'ils ont sans cesse manifestée à mon égard. Je remercie M. Jean Wyart, maître de Conférences, de l'intérêt qu'il a pris à ce travail, ainsi que M. Artigas, docteur ès sciences, qui a bien voulu m'apporter son aide pour la rédaction du texte. J'adresse mes remerciements à la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle m'a permis de terminer ce travail.

Manuscrit reçu le 14 novembre 1939.

UNE APPLICATION DES TOURBILLONS CONVECTIFS. FORMATION DES SOLS POLYGONAUX

Par V. ROMANOVSKY.

Sommaire. — Ce court compte rendu est un résumé de mes travaux qui ont porté sur la convection et l'hydrodynamique et ont eu pour but de donner une explication physique à la genèse des sols polygonaux arctiques. Ces études se sont effectuées en deux stades : d'abord au laboratoire et ensuite au cours d'une expédition au Spitzberg.

M. H. Benard, prématurément enlevé à la Science, avait consacré toute sa vie à l'étude systématique, d'abord théorique et ensuite pratique, des tourbillons convectifs. Il avait essayé de rechercher les causes des phénomènes de la Nature, à première vue très complexes, qui étaient régis par cette loi de la convection (1).

M. Avsec avait établi l'application aux nuages (2) et l'astronome Jansen avait découvert sur la photosphère solaire des divisions hexagonales qui avaient tout à fait l'apparence de cellules convectives. Après ces résultats très probants, M. H. Benard m'avait chargé d'étudier les sols polygonaux pour essayer de donner à leur formation une explication due à la loi de la convection.

Les sols polygonaux sont des aspects très curieux des terrains, ce sont des réseaux polygonaux de pierres qui se sont disposés en petits sillons de 10 à 20 cm de haut et formant des hexagones, des pentagones, des carrés ou des cercles de 1 à 2 m de diamètre sur des kilomètres carrés de superficie (3).

Tout d'abord nous avons décidé d'essayer de reproduire au laboratoire et à très petite échelle ces mêmes formations. Mais dans la Nature c'est un phénomène qui demande, pour se stabiliser et atteindre le « régime permanent », des semaines et même des mois, tandis qu'au laboratoire il fallait l'obtenir en quelques minutes. La similitude dynamique demandait d'augmenter considérablement la différence de température existant entre les deux niveaux (fond de la cuvette et surface libre). Nous avons donc adopté une température du fond de la cuvette de 90 à 105° suivant le matériau employé et une épaisseur de couche turbulente de 0,3 à 2 cm.

Nous avons employé une « boue » de sucre, de sel, d'amidon ou de sable. Cette couche de « boue de sucre » (c'est le matériau qui a été le plus employé) était surmontée d'une couche de liquide saturé, donc de très forte densité et de grande viscosité; pour les corps insolubles, tels que le sable, nous avons employé un liquide rendu visqueux par la dissolution d'un corps (par exemple du sirop de sucre). Cette couche de liquide aidait le phénomène et permettait en outre au sucre de ne pas se cristalliser trop rapidement. Il était également nécessaire d'avoir entre la « boue » et le liquide qui la surmontait un écart de densité le plus faible possible (4).



Fig. 1. — Vue microscopique des grains de sucre utilisés (Grosseur : 2 à 3 μ).

Nous avons employé deux méthodes qui ont permis d'étudier les tourbillons convectifs dans les deux plans. Pour le plan vertical nous avons employé une cuvette mince verticale à parois vitrées, et l'on obtenait une véritable « coupe » du phénomène montrant les mouvements des particules solides incorporées et la distribution des lignes de courant.

Pour le plan horizontal, nous avons utilisé une cuvette plate métallique circulaire où nous pouvions obtenir l'observation de la surface libre de la couche et reconnaître un aspect absolument identique à celui que l'on trouve à grande échelle sur les sols polygonaux arctiques. Le chauffage était obtenu à l'aide d'une résistance électrique qui, dans un thermostat, chauffait le fond de la cuvette. Les différences de température ont été prises à l'aide de couples thermo-électriques dont la mise au point a exigé

(1) Henri Bénard, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1901.

(2) H. Bénard et D. Ansec, *J. de Physique*, VII, **9**, n° **11**, p. 486-500.

(3) Romanovsky, Note aux *C. R. Acad. Sc.*, **208**, p. 621.

(4) Romanovsky, *Rev. Géogr. Phys.*, **12**, fasc. 2.

un gros travail par suite de la précision à obtenir et des conditions défavorables de fonctionnement.

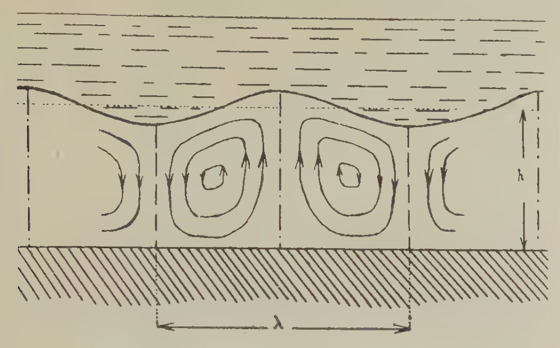


Fig. 2. — Schéma de la répartition des lignes de courant dans une couche de « boue » de sucre. (Fond à 103°.)

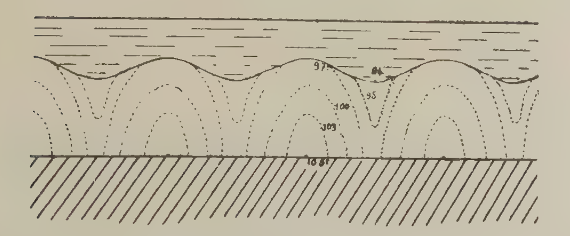


Fig. 3. — Réseau d'isothermes dans une couche de « boue » de sucre.

Les mesures de longueurs ont été faites à l'aide de dispositifs très précis permettant d'apprécier en l'espace de quelques fractions de seconde, le quart de millimètre.

Deux années de travail nous ont permis de faire des centaines d'expériences et d'établir trois lois :

1° Loi de la constance du rapport entre l'épaisseur de la couche tourbillonnaire et la largeur d'une cellule. Ce rapport, aux erreurs d'expérience près, est égal à 1,75.

L'épaisseur de la couche liquide surmontant la couche de « boue » n'a aucune influence sur la constance de ce rapport. De nombreuses expériences faites en faisant varier l'épaisseur de cette couche nous en a donné la conviction.

2° Loi de la disposition des lignes de courant. Les lignes de courant se disposent d'une façon tout à fait régulière; elles montent au milieu de la cellule, sont centrifuges à la surface, descendent le long des cloisons des cellules, sont centripètes au fond de la cuvette et rejoignent le milieu de la cellule où le cycle recommence. Le réseau de ces lignes de courant est absolument identique à celui qui, dans les liquides visqueux, a été observé par M. Benard avec ses classiques tourbillons convectifs.

3° Loi des températures. Les températures à l'intérieur de la couche tourbillonnaire se disposent d'une façon régulière, le réseau isothermique dessine des courbes qui ont leurs maxima aux milieux des cellules et leur minima aux cloisons des cellules. C'est aussi exactement la même disposition que dans les classiques tourbillons convectifs.

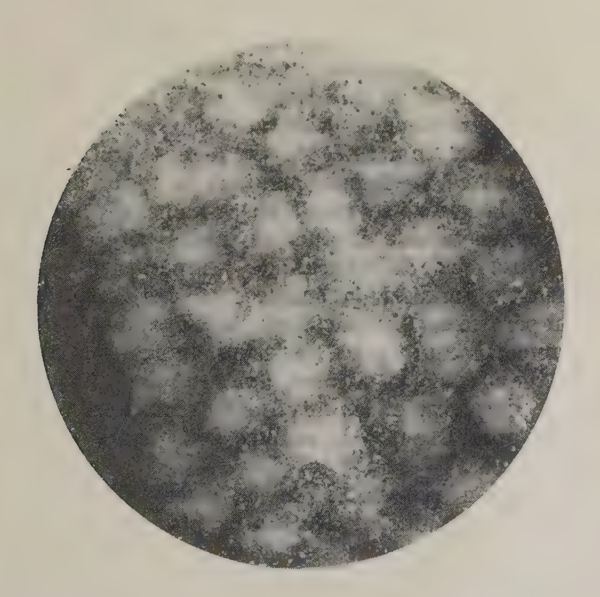


Fig. 4. — Aspect de la partie inférieure d'une couche de « boue » de sucre avec incorporation de sable et portée à 103°. Les grains de sable se disposent en réseau polygonal au fond de la cuvette.

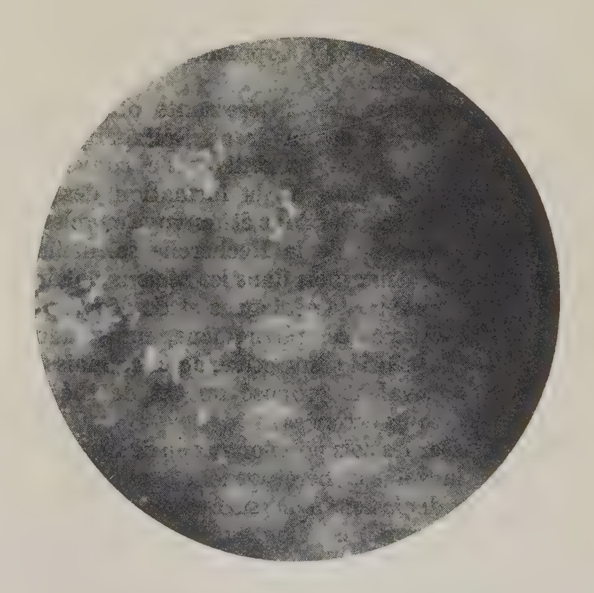


Fig. 5. — Aspect de la partie supérieure d'une couche de « boue » de sucre avec incorporation de poudre d'aluminium et portée à 103°. La poudre d'aluminium se dispose en bandes blanches sur les cloisons des cellules.

Il ressort de ces trois lois que les tourbillons que nous avons étudiés étaient des tourbillons de convection, malgré la matière très particulière dans laquelle ils se produisaient. Le phénomène en lui-même est très complexe, nous n'avons affaire ni à un liquide, ni à un solide, ni à un gaz, mais à un corps parfaitement hétérogène, une suspension, où les particules solides assez grosses (grains de sucre en poudre : 2 à 3 μ environ) et de formes quelconques sont en très grande quantité.

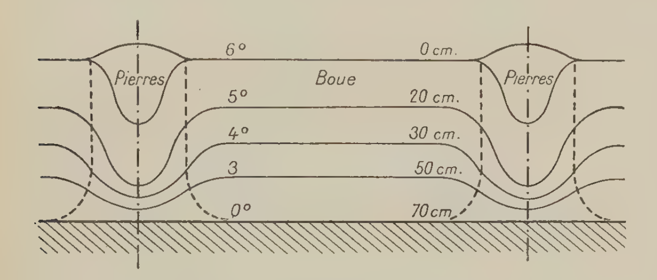


Fig. 6. — Coupe du terrain polygonal montrant le réseau d'isothermes (schéma).

Il est impossible de donner une interprétation ou une explication mathématique, il est également impossible d'appliquer des formules connues comme celles par exemple préconisées par Lord Ragleigh ([5]) pour les tourbillons convectifs. Mais tout se passe comme si l'on avait affaire à un liquide très visqueux dont la viscosité serait égale à la viscosité « fictive » de cette boue; et avec cette hypothèse on peut essayer de donner quelques explications mathématiques en étudiant les constantes physiques de la matière. C'est un travail supplémentaire qui est en cours actuellement.

Après ces résultats très intéressants obtenus au laboratoire je décidai de partir au Spitzberg, pour vérifier sur place si ces tourbillons de convection pouvaient être à la base de la formation des sols polygonaux arctiques. J'ai donc été envoyé en mission par le Centre national de la Recherche scientifique pour un séjour de deux mois dans les régions polaires. Un très grand nombre de géologues et de géographes avaient déjà étudié ce phénomène, mais aucun n'avait admis la théorie convective, ne la connaissant pas à fond. Ils avaient proposé un tas de théories toutes plus ou moins erronées.

On peut classer les sols polygonaux en deux groupes suivant que le sol est hérétogène et contient des pierres qui se disposent à la surface en un réseau polygonal (1er groupe) ou bien homogène et exempt de cailloux (2e groupe).

J'ai établi la classification suivante :

1er *groupe*. — *a*, anneaux de pierres; *b*, réseaux de pierres; *c*, bandes de pierres; *d*, ilôts de décombres.

2e *groupe*. — *a*, polygones de fissures; *b*, buttes gazonnées.

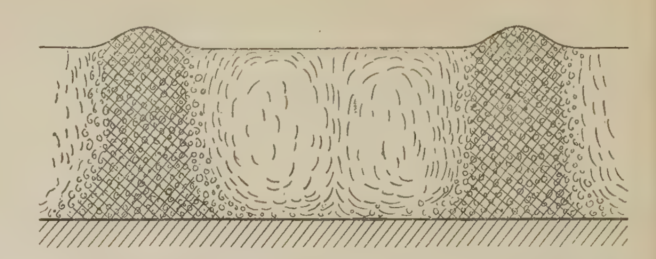


Fig. 7. — Coupe du terrain polygonal montrant la disposition des pierres qui dessinent les lignes de courant (schéma).

Mon premier travail sur le terrain a consisté dans l'étude de la surface du sol, j'ai mesuré les longueurs des anneaux et des polygones, photographié les divers aspects rencontrés.

Ensuite, des terrassements m'ont permis de me rendre compte de la disposition des petits cailloux plats ou allongés à l'intérieur de la masse, pierres qui matérialisaient le sens des lignes de courant. Les températures ont été prises à l'aide de thermomètres enregistreurs à longue tige pouvant descendre jusqu'à 1 m dans le sol.

Les lois établies sur des expériences à petite échelle ont été entièrement vérifiées et s'appliquent intégralement à la formation des sols polygonaux. On retrouve le même rapport constant 1,75 et le réseau des lignes de courant ainsi que celui des isothermes sont respectivement identiques à ceux des tourbillons des « boues » de sucre.

Dans les sols polygonaux le phénomène se passe de la façon suivante : pendant tout l'été, à une profondeur de 1 m environ, existe une couche de terre éternellement gelée appelée « tjäle » qui est absolument imperméable et joue le rôle de fond de cuvette; au-dessus, pendant la fonte des neiges et de la glace, se place une couche de boue, plus ou moins liquide et plus ou moins hétérogène, qui, à cause des différences de températures existant entre le fond et la surface, et des variations de températures brusques, est le siège de tourbillons convectifs qui, grâce à leurs lignes de courants centrifuges de la surface, amènent tous les cailloux à la périphérie et les disposent en cloisons verticales qui apparaissent à la surface sous forme de réseau polygonal.

L'action poussante de la gelée préconisée par Hogböm ([6]) aide et accélère le phénomène pendant le gel, en poussant les pierres vers la périphérie, mais cette action détruit la forme hexagonale de la cellule tourbillonnaire en la transformant en forme circulaire ([7]).

([5]) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1916.

([6]) Hogböm, *Bull. géol. Inst. Upsala*, 1908-1909.

([7]) Romanovsky, Note aux *C. R. Acad. Sc.*, **210**, p. 97-99.



Fig. 8. — Photographie d'un polygone du groupe II en terrain homogène (Spitzberg).



Fig. 9. — Photographie montrant l'aspect classique des réseaux de pierres (Spitzberg).

Sur des pentes inférieures à 10° nous trouvons des bandes de pierres disposées suivant des lignes de plus grande pente, cette disposition découle de la composition de l'effet convectif avec la pesanteur. Dans les expériences de laboratoire j'avais également trouvé des traînées analogues en inclinant la cuvette.

Comme j'avais admis qu'il était possible d'assimiler la boue qui forme le milieu tourbillonnaire à un liquide homogène très visqueux, j'ai rapporté du Spitzberg une grande quantité d'échantillons de cette boue afin d'étudier les constantes physiques de ce matériau. Ce travail est en cours.

Ainsi nous avons pu établir la liaison entre une théorie physique très rigoureuse et une formation géologique qui jusqu'ici paraissait une énigme de la Nature.

Manuscrit reçu le 5 mai 1940.

SUR LA THÉORIE DES LIQUIDES QUANTIQUES. APPLICATION A L'HÉLIUM LIQUIDE (¹). II

Par L. TISZA.

Laboratoire de physique expérimentale du Collège de France.

Sommaire. — La théorie du liquide de Bose-Einstein est étendue aux cas où les deux « phases » (définies dans I) ont des vitesses différentes. En général, ces courants se compensent en ce qui concerne le flux de matière, mais ils sont toujours accompagnés d'un flux de chaleur (effet thermomécanique). Quant à la transition des atomes d'une phase à l'autre, elle comporte un échange de chaleur avec l'entourage. Ce mécanisme peut rendre compte de la supraconductibilité thermique observée dans l'He II. La théorie prévoit sous certaines conditions une vitesse de propagation des inégalités de température (ondes de température). La compensation du flux de matière n'est pas complète au voisinage des parois solides. Cet *effet thermomécanique proprement dit* permet de comprendre les phénomènes capillaires observés dans l'He II (le phénomène de la fontaine d'hélium, l'écoulement non hydrodynamique, etc.).

1. **L'effet thermomécanique dans le gaz parfait de Bose-Einstein dégénéré.** — Quelques traits essentiels de l'effet thermomécanique du liquide de B-E dégénéré se retrouvent déjà dans le gaz parfait. Nous allons donc discuter d'abord les propriétés de ce dernier.

Considérons dans un volume $V = \text{const.}$ un gaz parfait de B-E constitué par des sphères rigides sans attraction mutuelle, dont l'énergie est donc seulement une fonction de la température, mais non de la densité (²).

Rappelons brièvement quelques formules concernant le gaz parfait de B-E [7] et [17].

La température de dégénérescence est

$$T_0 = a\rho^{\frac{2}{3}}, \tag{1}$$

où ρ est la densité totale du gaz, et

$$a = \frac{1}{2{,}614^{\frac{2}{3}}}\,\frac{h^2}{2\pi m^{\frac{5}{3}} k}$$

est une constante (m = masse des atomes). Pour $T < T_0$ une partie seulement des atomes est répartie sur les niveaux excités. La densité de ces atomes excités est

$$\rho_{\text{exc}} = a^{-\frac{3}{2}}\, T^{\frac{3}{2}} = \rho\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{2}$$

Les autres atomes sont dégénérés et leur densité est

$$\rho_{\text{deg}} = \rho - \rho_{\text{exc}} = \rho\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right]. \tag{3}$$

(¹) *Cf.* la première partie de cet article (p. 164), désigné brièvement par I, où l'on trouvera les définitions et notations.

(²) En principe, l'existence des chocs entraîne une énergie au zéro absolu dépendant de la densité et exclut ainsi la possibilité d'un gaz parfait. Mais on peut se borner aux faibles densités et aux basses températures qui en résultent pour le domaine de dégénérescence du gaz. *Cf.* (I).

La pression est donnée par des formules équivalentes

$$p = 0{,}514\,\rho_{\text{exc}}\frac{kT}{m}, \tag{4a}$$

ou

$$p = bT^{\frac{5}{2}} \quad \text{avec} \quad b = 1{,}34\,k\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{4b}$$

ou

$$p = ba^{\frac{5}{2}}\rho_{\text{exc}}^{\frac{5}{3}}. \tag{4c}$$

Ce qui nous importe surtout dans la suite, c'est que l'équation d'état a d'après (4 *b*) la forme caractéristique des systèmes à deux phases

$$p = p(T).$$

En effet, malgré son homogénéité dans l'espace ordinaire, la gaz de B-E peut être considéré au-dessous de sa température de dégénérescence comme un système hétérogène, où la séparation des deux phases a lieu dans l'espace des impulsions. Comme dans le cas de l'équilibre habituel, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux, on a $\zeta = 0$ pour toutes deux.

Cette forme de l'équation d'état a pour conséquence un mécanisme très particulier pour l'établissement de l'équilibre. Dans le cas d'un système homogène quelconque, avec l'équation d'état $p = p\,(T, \;\rho)$, on peut distinguer deux étapes dans ce processus : c'est d'abord la pression qui s'égalise par l'intermédiaire des forces mécaniques (processus du premier ordre); en particulier les faibles inhomogénéités de pression se propagent avec la vitesse du son. Les différences de température et de densité qui subsistent à pression constante, s'égalisent ensuite plus lentement par des processus non adiabatiques du second ordre (conductibilité thermique); en même temps les vitesses macroscopiques s'amortissent par frottement.

Par contre, dans notre cas, le processus du premier ordre implique aussi d'après (4 *b*) l'égalisation de le température liée univoquement à la pression (effet thermomécanique), tandis que la densité totale s'égalise seulement par des processus du second ordre. En tenant compte de (2) et (3), on voit que le processus du premier ordre consiste en courants hydrodynamiques de *la phase excitée*, et le processus du second ordre tombe uniquement au compte d'une diffusion de *la phase dégénérée.*

Nous devons donc forcément renoncer à attribuer un champ unique de vitesses moyennes au système total, possibilité que nous avons déjà prévue au paragraphe 4 de I; il faut considérer les deux phases séparément.

Nous n'examinerons que les processus du premier ordre, où la phase excitée est seule en jeu. Dans cette approximation, le mouvement de la phase dégénérée reste encore indéterminé.

Nous attribuerons donc une vitesse moyenne $\vec{u}_{\text{exc}}$ à la phase excitée (nous laissons ouverte la question de savoir s'il est possible ou non d'attribuer aussi une vitesse moyenne à la phase dégénérée). Écrivons en première approximation les équations hydrodynamiques pour cette phase seule (*cf.* la discussion générale du paragraphe de 4 de I)

$$\rho_{\text{exc}} \frac{\partial \vec{u}_{\text{exc}}}{\partial t} + \rho_{\text{exc}} \left(\vec{u}_{\text{exc}} \operatorname{grad} \right) \vec{u}_{\text{exc}} + \operatorname{grad} p = 0. \tag{5}$$

Ajoutons l'équation de conservation de l'énergie en première approximation pour le gaz parfait monoatomique (*Cf.* par exemple [11]). Comme la phase dégénérée ne contribue ni à l'énergie ni à la pression *p*, cette équation se rapporte aussi à la phase excitée seule

$$\frac{\partial \left(\frac{p}{\rho_{\text{exc}}} \right)}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\frac{\vec{u}_{\text{exc}} p}{\rho_{\text{exc}}} \right) - \frac{1}{3} \rho^{\frac{2}{3}} \operatorname{div} \vec{u}_{\text{exc}} = 0; \tag{6}$$

(6) est d'ailleurs la condition pour que les processus considérés soient adiabatiques. De (6) et (4 *c*) on tire immédiatement l'équation de continuité *pour la phase excitée seule*

$$\frac{\partial \rho_{\text{exc}}}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\rho_{\text{exc}} \vec{u}_{\text{exc}} \right) = 0; \tag{7}$$

(7) peut d'ailleurs être obtenu sans calcul, si l'on remarque que les changements adiabatiques d'un gaz parfait ne modifient pas la répartition des atomes entre les différents niveaux. En particulier, la répartition entre les deux phases est un invariant adiabatique.

Avant de discuter les conséquences des équations (5) et (7) considérons, comment elles peuvent être établies à l'aide de la théorie cinétique des gaz. Rappelons brièvement la démonstration des équations hydrodynamiques d'un gaz homogène en théorie cinétique (*Cf.* par exemple [11] et [22]).

Pour les petites déviations de l'équilibre, le gaz est décrit par la fonction de répartition

$$f = f_0 (1 + \varphi + \ldots), \tag{8}$$

f_0 est la fonction de répartition d'équilibre. Par exemple dans le cas du gaz de B-E non condensé ($T > T_0$)

$$f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{m (\vec{r} - \vec{u})^2}{2kT}} - 1}, \tag{9}$$

où $\vec{r}$ est la vitesse des atomes, $\vec{u} = \overline{\vec{r}}$ est la vitesse moyenne. φ est une fonction petite par rapport à l'unité et qui se détermine par l'équation intégrale des chocs.

La fonction f_0 est caractérisée par cinq paramètres macroscopiques : A, T, $\vec{u}$. (Le potentiel chimique est $\zeta = k T \log A$).

En écrivant les équations de transport pour la masse, l'impulsion et l'énergie et en prenant la moyenne, avec la fonction *f*, on obtient les équations hydrodynamiques générales; si l'on se borne au terme f_0 il en résulte la première approximation des équations hydrodynamiques que nous allons envisager maintenant et qui prennent leur forme habituelle lorsqu'on introduit au lieu de A, T les paramètres densité et pression

$$\rho = \frac{m^4}{h^3} \int f_0 \, d\vec{U}, \qquad p = \frac{m^4}{3 h^3} \int U^2 f_0 \, d\vec{U}, \tag{10}$$

avec $\vec{U} = \vec{r} - \vec{u}$ (*h* est la constante de Planck). Le système est caractérisé par les cinq paramètres ρ, p, $\vec{u}$, ce qu'on peut exprimer encore en disant que chaque élément de volume peut être remplacé par une masse ponctuelle. Cette hypothèse fondamentale de l'hydrodynamique (*Cf.* § 4 de I) peut donc être établie en théorie cinétique pour le gaz parfait.

Toutefois, ces équations ne présenteront une approximation raisonnable que si le développement (8) est suffisamment convergent. On voit immédiatement que ce n'est pas le cas du gaz de B-E condensé ($T < T_0$). D'après London [7], la fonction de répartition de ce système est dans la limite : $N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V = \text{const.}$ discontinue la forme. On peut lui donner

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{m (\vec{r} - \vec{u})^2}{2kT}} - 1} + \frac{\rho_{\text{deg}} h^3}{m^4} \delta \left(\vec{r} - \vec{u} \right). \tag{11}$$

Cette fonction se compose de deux termes analytiquement différents. Le premier correspond à la phase excitée et est identique à la fonction de répartition du gaz non condensé (9), sauf qu'elle ne dépend que de quatre paramètres T, $\vec{u}$, puisqu'on a $A = 1$ ($\zeta = 0$). D'où il résulte que l'équation d'état a la forme

$$p = p(T).$$

Le second terme est une δ– fonction de Dirac multipliée par le cinquième paramètre macroscopique caractérisant le système : la densité des atomes « condensés » dans l'état le plus bas : ρ_{deg}.

On se rend compte facilement que la fonction (11) ne peut pas servir à former des valeurs moyennes. Ses deux termes correspondent à des constituants, dont les propriétés statistiques sont foncièrement différentes. Par exemple (10) et (11) montrent que seule le premier donne une contribution à la pression. Les équations hydrodynamiques (5), (6) et (7) s'obtiennent en formant les valeurs moyennes *à l'aide du premier terme de* (11) *seul.*

Discutons maintenant le système des équations (5) et (7), ou bien le système équivalent (4) et (6), surtout afin de voir comment s'égalisent les différences de température et de pression. Après l'élimination de ρ_{exc}, on a quatre équations différentielles pour déterminer p et $\vec{u}_{exc}$, ou T et $\vec{u}_{exc}$.

Étant donné les conditions initiales et aux limites, on pourrait en principe déterminer la température en fonction des coordonnées et du temps. Mais contrairement à l'équation ordinaire de la conductibilité thermique, ce système d'équations n'est pas linéaire et sa discussion offre les mêmes difficultés que celles des équations hydrodynamiques classiques relatives au phénomène de la turbulence.

Envisageons le cas particulier où les vitesses provoquées par les différences de la pression (ou de la température) sont assez faibles pour que l'on puisse négliger les termes quadratiques de (5). On obtient dans ce cas en éliminant u_{exc} de (4) et (5), comme dans l'hydrodynamique classique

$$\Delta p - \frac{1}{V_{son}^2}\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0, \tag{12}$$

avec la vitesse de propagation des ondes sonores

$$V_{son} = \sqrt{\frac{dp}{d\rho_{exc}}} = \sqrt{\frac{5}{3}\frac{p}{\rho_{exc}}}, \tag{13}$$

(12) est linéaire, on tire donc de (4 *b*)

$$\Delta T - \frac{1}{V_{son}^2}\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = 0. \tag{14}$$

Les différences de température s'égalisent donc dans un gaz parfait de B-E condensé suivant une équation hyperbolique de propagation, par l'intermédiaire d'un effet thermomécanique. L'intérêt pratique de ce mécanisme consiste dans le fait qu'il peut être généralisé au liquide de B-E et peut être mis en rapport avec la supraconductibilité thermique observée dans l'He II.

2. L'effet thermomécanique dans le liquide de B-E. — Nous avons vu au paragraphe précédent que les deux phases du gaz parfait de B-E condensé sont indépendantes, tant que l'on se borne aux processus du premier ordre. Ou plus précisément, ces processus ne concernent que la phase excitée, le mouvement de la phase dégénérée restant tout à fait indéfini à cette approximation.

Évidemment, en tenant compte des chocs des particules, on obtiendra en deuxième approximation un couplage des deux phases. L'approximation du paragraphe précédent n'est applicable qu'au cas limite du couplage faible du gaz parfait (petites densités et faibles interactions).

Dans le cas du couplage moyen (gaz réel), les conditions deviennent trés complexes. L'équation d'état n'aura plus la forme (4) et la pression dépendra aussi de la densité : $p = p(\rho, T)$. On n'aura donc pas d'effet thermomécanique, du moins de la forme simple que nous venons de discuter.

L'autre cas limite du couplage fort est réalisé dans le liquide de B-E. Comme dans tous les liquides, la pression dépendra essentiellement de la densité. Si l'on néglige la tension de vapeur du liquide et sa dilatation thermique, ce qui est permis au voisinage du zéro absolu, on obtient l'équation d'état dans ce cas limite sous la forme (³)

$$p = p(\rho). \tag{15}$$

Mais il existe en outre dans le liquide de B-E une pression d'un caractère tout particulier. D'après notre hypothèse fondamentale γ (§ 2 de I) il s'y trouve des états excités correspondant à une translation des particules individuelles : des nombres quantiques représentant des impulsions peuvent être attribués aux particules excitées. Cet état de choses peut s'exprimer en disant que le liquide contient un « gaz de quanta de translation ».

Si ce « gaz » a une existence réelle, la translation devra donner naissance à un tenseur des pressions [*cf.* (10) de I]. Les composantes non diagonales de ce tenseur représentent des efforts tangentiels et devraient se manifester par une viscosité. En effet, en estimant celle-ci d'une manière analogue au cas des gaz, nous avons pu rendre compte quantitativement de la viscosité de l'He II (*Cf.* § 5 de I.)

Les membres diagonaux de ce même tenseur représentent une pression scalaire :

$$p_{exc} = \frac{1}{3}\sum_{\alpha} p_{exc\,\alpha\alpha}.$$

Nous allons montrer que cette pression n'est rien d'autre que celle qui se manifeste dans le phénomène de fontaine et qu'elle permet de rendre compte de la singulière convection de matière liée à la supraconductibilité thermique.

L'existence des deux pressions p, p_{exc} a pour conséquence que les étapes de l'établissement de

(³) Cette approximation est justifiée dans tous les cas intéressants, sauf naturellement s'il s'agit de rendre compte de coefficient négatif de dilatation thermique [15] et de la variation anormale de la conductibilité thermique avec la pression [1]. Le coefficient de la conductibilité présente un changement de signe à T = 1,63°K. Il est positif pour les températures de pression basses. On peut rendre compte de ces faits en généralisant légèrement la théorie. Nous reviendrons sur cette question.

l'équilibre s'accomplissent toutes deux par l'intermédiaire de forces mécaniques.

Le premier processus (établissement de l'équilibre de p) se poursuit comme dans n'importe quel liquide par des courants hydrodynamiques. En particulier, si les différences de pression et les vitesses provoquées sont faibles, par l'intermédiaire d'ondes sonores de vitesse

$$V_{son} = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}. \tag{16}$$

Nous allons vérifier que l'établissement de l'équilibre de p_{exc} se poursuit plus lentement. Il est donc permis de considérer ce deuxième processus *à pression p constante.* Cette condition peut être exprimée par suite de (15) sous la forme

$$\rho_{exc} + \rho_{deg} = \rho = C^{te}. \tag{17}$$

La pression p_{exc} et la densité des atomes excités p_{exc} sont évidemment en général fonctions de p et T. Mais étant donné que p est constant dans le système total, ces grandeurs ne varieront qu'avec T, lors des processus considérés. « L'équation d'état » relative à p_{exc} sera donc de la même forme que pour le gaz parfait

$$p_{exc} = p_{exc}(T), \tag{18a}$$

$$\rho_{exc} = \rho_{exc}(T). \tag{18b}$$

Un gradient de la température entraîne donc un grad de p_{exc} et de ρ_{exc} et tend à s'évanouir par un courant de la phase excitée. Mais, contrairement au cas du gaz parfait, les deux phases sont maintenant couplées mécaniquement par la condition p=const., ou bien par (17).

Si le liquide entier est au repos, chaque courant de la phase excitée est compensé par un courant opposé de la phase dégénérée.

Il est évidemment impossible d'attribuer un champ de vitesse unique au liquide. Nous tenterons donc de décrire quantitativement les phénomènes en attachant au système *deux* champs de vitesse, correspondant à chacune des phases, selon les prévisions de la discussion plus générale du paragraphe 4 de I. Nous attribuerons ainsi une certaine indépendance à ces phases, ce qui est justifié par le fait qu'une transition de δN_{exc} atomes de la phase dégénérée à la phase excitée est accompagnée d'une absorption de chaleur $\delta N_{exc}\,\varepsilon \sim \delta N_{exc}\,kT$. En se bornant donc aux processus adiabatiques, on n'aura en première approximation aucune transition entre les deux phases : une équation de continuité sera valable pour les deux phases séparément

$$\frac{\partial \rho_{exc}}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\rho_{exc}\vec{u}_{exc}\right) = 0, \tag{19a}$$

$$\frac{\partial \rho_{deg}}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\rho_{deg}\vec{u}_{deg}\right) = 0. \tag{19b}$$

Nous avons vu au paragraphe précédent que pour le gaz parfait ces équations peuvent être tirées rigoureusement de la condition d'adiabaticité. Pour le liquide, dans le domaine de l'anomalie de la chaleur spécifique — et nos résultats ne s'appliqueront qu'à ce domaine — (29) sera encore une bonne approximation (4).

Considérons le cas particulier, où le liquide est enfermé dans un récipient qui est si grand que les effets des parois solides soient négligeables. Supposons qu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble dans le système, c'est-à-dire que

$$\rho_{exc}\vec{u}_{exc} + \rho_{deg}\vec{u}_{deg} = 0, \tag{20}$$

(20) garantit aussi que la constance de la densité ρ une fois établie, ne sera pas perturbée lors des processus envisagés. Cette condition signifie que les deux courants se compensent au travers de chaque élément de surface. Est-ce vrai pour des éléments de surface aussi petits que l'on veut? Nous reviendrons plus loin sur cette question.

Si les deux courants se compensent quant au transport de matière, il n'en est pas de même pour le flux résultant de chaleur qui est égal à

$$\bar{\varepsilon}\,\vec{u}_{exc} \sim \vec{u}_{exc}\,kT$$

(effet thermomécanique).

Pour obtenir les équations hydrodynamiques de ces doubles courants, nous généraliserons la méthode habituelle en remplaçant la substance de chaque élément de volume dV par *deux* masses ponctuelles

$$m_{exc} = \rho_{exc}\,dV, \qquad m_{deg} = \rho_{deg}\,dV$$

correspondant chacune à l'une des deux phases, avec des vitesses $\vec{u}_{exc}$, $\vec{u}_{deg}$. En appliquant à ces points la mécanique ponctuelle et en tenant compte de (20) on obtient les équations hydrodynamiques de notre système en première approximation (5)

$$\rho_{exc}\frac{\partial \vec{u}_{exc}}{\partial t} + \rho_{exc}\left(\vec{u}_{exc}\,\mathrm{grad}\right)\vec{u}_{exc} + \frac{\rho_{deg}}{\rho}\,\mathrm{grad}\,p_{exc} = 0 \tag{21a}$$

$$\rho_{deg}\frac{\partial u_{deg}}{\partial t} + \rho_{deg}\left(\vec{u}_{deg}\,\mathrm{grad}\right)\vec{u}_{deg} - \frac{\rho_{deg}}{\rho_0}\,\mathrm{grad}\,p_{exc} = 0. \tag{21b}$$

(4) Dans le domaine de la chaleur spécifique anomale l'entropie de Debye pourra être négligée et l'entropie du système sera $S = N_{exc}s_{exc}$, où s_{exc} est l'entropie par quantum de translation, en général une fonction de la température. Mais dans l'approximation où $\bar{\varepsilon} \sim k\,T$, s_{exc} sera une constante de l'ordre de grandeur de k. On aura donc pour les changements adiabatiques $\delta S = 0$ et

$$\frac{\delta N_{exc}}{N_{exc}} = -\frac{\delta s_{exc}}{s_{exc}} \sim 0.$$

Par conséquent (19a) et (19b) seront valables à cette approximation.

(5) En effet la fonction de Lagrange du système des deux points est

$$L = \frac{1}{2}\,m_{exc}u_{exc}^2 + \frac{1}{2}\,m_{deg}u_{deg}^2 + \Phi(x_{exc}),$$

où le potentiel Φ ne dépend que de la coordonnée x_{exc} (car

On peut se borner à discuter les équations relatives à l'une des phases, par exemple (19 *a*) et (21 *a*).

Ces équations sont identiques à celles du gaz idéal (4 *a*) et (4 *b*), sauf le facteur $\frac{\rho_{\text{deg}}}{\rho}$ qui provient du couplage des phases. On les discutera donc d'une manière analogue et, dans le cas particulier où les vitesses $\vec{u}_{\text{exc}}$ provoquées par le gradient de la température sont faibles, on obtiendra de nouveau les équations hyperboliques de propagation (12), (14) pour la pression p_{exc} et la température. Mais la vitesse de propagation sera maintenant au lieu de (13)

$$V_{\text{temp}} = \sqrt{\frac{\rho_{\text{deg}}}{\rho}\,\frac{\mathrm{d}p_{\text{exc}}}{\mathrm{d}\rho_{\text{exc}}}}. \tag{22}$$

En nous servant des formules (9) et (13) de I, nous obtiendrons pour la vitesse des ondes de température dans l'He II la loi de dépendance de T

$$V_{\text{temp}} \sim \sqrt{\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^5\right]\frac{kT}{m}}. \tag{23}$$

La constante physique caractérisant l'égalisation de la température dans l'He II n'est donc pas un coefficient de conductibilité thermique, mais une vitesse de propagation d'onde de température.

Remarquons que d'après (23) $V_{\text{temp}} < \sqrt{kT/m}$, c'est-à-dire la vitesse des ondes de température est inférieure à celle du son dans le gaz des particules considérées et par conséquent inférieure à la vitesse du son dans le liquide (*cf.* aussi la Note additionnelle II dans la première partie de cet article). Nous étions donc justifiés d'admettre que l'équilibre de la pression p s'établit plus vite que celui de p_{exc} et de la température.

L'effet thermomécanique permet de rendre compte qualitativement de la supraconductibilité thermique observée dans le domaine de la chaleur spécifique anomale de l'He II (*cf.* par exemple [3] [14]). Pour les températures plus basses (au-dessous d'environ 0,8 — 0,9° K) la conductibilité thermique redevient normale [16]. Dans ce dernier domaine la chaleur spécifique de Debye est plus importante que celle due à l'énergie des quanta de translation, et l'on ne peut pas prévoir d'effet thermomécanique observable.

Pour obtenir une vérification quantitative de la théorie, il faudrait mesurer la vitesse de propagation des ondes de température. Cela ne serait possible qu'en observant dans un volume notable d'He II la propagation de faibles inégalités de température obtenues soit par chauffage brusque, soit par chauffage périodique. Il serait particulièrement intéressant de mesurer V_{temp} en fonction de la fréquence ω du chauffage. L'équation parabolique ordinaire de la conductibilité thermique donnerait aussi des ondes de température, mais ces ondes seraient fortement amorties et leur vitesse serait proportionnelle à $\sqrt{\omega}$. D'après (22), (23) la vitesse est indépendante de ω. La mesure de la dispersion des ondes permettrait l'étude des effets du second ordre dont nous n'avons pas tenu compte dans cette approximation.

Ces effets sont d'abord ceux qui interviennent aussi dans le cas des ondes sonores ordinaires : *frottement intérieur* (ici de la phase excitée seulement) et conductibilité thermique proprement dite. Il existe en outre des effets qui n'ont pas d'analogue classique : corrections de l'équation de continuité par suite des transitions entre les phases et surtout un effet qui pourrait être désigné comme *frottement extérieur* et qui est dû à la différence des vitesses des deux phases.

Les effets classiques peuvent être estimés facilement et ne jouent pas de rôle important, pourvu que les dimensions du récipient soient assez grandes. Par contre nous ne sommes pas parvenus à une discussion satisfaisante du frottement extérieur. L'effet devrait pourtant disparaître à la limite des basses fréquences et des faibles différences de température. Nos équations seront sans doute valables dans ce cas limite ([6]).

3. **Phénomènes dans les tubes capillaires.** — Jusqu'ici toutes les expériences ont été faites dans les tubes capillaires (et sur des « surfaces capillaires »), où les effets du second ordre et la turbulence ne permettent pas de discussion quantitative. Cependant l'influence des parois solides sur le liquide de B-E dégénéré présente des traits si caractéristiques qu'on parvient déjà à l'aide d'une discussion qualitative à une interprétation satisfaisante des phénomènes capillaires dans l'He II.

Nous avons souligné au paragraphe 6 de I que l'influence des parois solides sur l'écoulement d'un liquide n'est pas la même dans un liquide visqueux

la phase dégénérée ne contribue pas à la pression p_{exc}). (20) donne l'équation de liaison

$$m_{\text{exc}}\vec{u}_{\text{exc}} + m_{\text{deg}}\vec{u}_{\text{deg}} = 0.$$

En éliminant alternativement $\vec{u}_{\text{exc}}$ et $\vec{u}_{\text{deg}}$ à l'aide de cette équation, en mettant $\frac{\partial\Phi}{\partial x_{\text{exc}}} = \mathrm{d}V \operatorname{grad} p_{\text{exc}}$ et divisant par $\mathrm{d}V$, on obtient les équations du mouvement (21).

([6]) L'étude expérimentale des effets du second ordre permettrait aussi d'attaquer la question de la compensation des deux courants. *Cf.* (20). Si le frottement extérieur était beaucoup plus faible que le frottement intérieur, la compensation des deux courants aurait lieu au travers de tout élément de surface (assez grand pour qu'on puisse définir encore une vitesse moyenne). Dans le cas contraire, la formation de couches laminaires serait plus favorable : la vitesse résultante serait opposée dans des couches voisines. Si l'on fait abstraction de l'effet des parois, l'élément de surface peut être toujours choisi assez grand pour que (20) et ses conséquences restent valables, même si l'on devait opter pour la deuxième alternative.

et dans un liquide superfluide. Dans le premier cas on a toujours une couche mince laminaire attenant à la paroi, où la vitesse tend vers zéro pour s'évanouir à la paroi. (Loi de Poiseuille). Par contre, dans le second, la vitesse d'écoulement de la couche attenant à la paroi solide sera plutôt plus grande que la vitesse à l'intérieur du liquide. (La « résistance turbulente à deux dimensions » est plus faible que celle « à trois dimensions ».)

Appliquons ceci aux courants couplés de l'effet thermomécanique : dans la couche mince attenant à la paroi, la vitesse de la phase excitée sera négligeable, $u_{exc} = 0$, tandis que celle de la phase dégénérée aura des valeurs considérables. L'effet thermomécanique se manifestera donc par un courant résultant, un transport de matière dans la direction des températures croissantes au voisinage de la paroi, avec la vitesse

$$u = \frac{\rho_{deg}}{\rho} \sim \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^5\right] u_{deg}. \tag{24}$$

Il est particulièrement intéressant de considérer le cas limite des tubes très minces, où le diamètre du tube atteint l'ordre de grandeur de la couche attenant à la paroi. Dans ces tubes, la vitesse u_{exc} sera négligeable dans toute la section, tandis que la vitesse d'écoulement de la phase dégénérée aura des valeurs considérables. Nous appellerons brièvement de tels tubes des *capillaires semi-perméables*.

Considérons maintenant les principaux dispositifs expérimentaux.

a. Conductibilité thermique d'un « fil d'He II ». — Il s'agit du dispositif habituel de mesure de conductibilité thermique : les deux bouts d'un tube rempli d'He II sont maintenus à l'aide de réservoirs thermiques aux températures constantes $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$. La différence de pression $p_{exc}(T_1) - p_{exc}(T_2)$ provoque des courants opposés qui se compensent au travers de la section totale du tube. Le courant superfluide vers le réservoir chaud sera prépondérant à la paroi, le courant opposé à l'intérieur.

Les équations de continuité (19) ne seront pas valables aux lieux de contact avec les réservoirs de chaleur. Au réservoir chaud on a une source d'atomes excités : ν atomes dégénérés font par seconde une transition vers la phase excitée, d'où résulte une absorption de chaleur

$$W_1 = \nu \bar{\varepsilon}(T_1) \sim \nu k T_1.$$

Le processus inverse a lieu au réservoir froid, où la chaleur

$$W_2 = \nu \bar{\varepsilon}(T_2) \sim \nu k T_2$$

est dégagée par le système. La différence $W_1 - W_2$ est utilisée pour l'accélération des courants et le régime stationnaire est atteint dès que cette énergie est dissipée par les effets du second ordre. Le flux de chaleur que transportent ces courants par unité de section et de temps est

$$W = u_{exc} \rho_{exc} \bar{\varepsilon} \sim u_{exc} \rho_{exc} k T, \tag{25}$$

où nous avons admis que

$$T_1 \sim T_2 \sim T \quad \text{et} \quad W_1 \sim W_2 \sim W.$$

u_{exc} est la vitesse moyenne stationnaire. Remarquons que le transport de chaleur lors de la convection ordinaire est beaucoup plus petit

$$W \sim u \rho k (T_1 - T_2).$$

Pour obtenir le coefficient de conductibilité apparent, il faudrait calculer u_{exc} en fonction de $(T_1 - T_2)$, ou bien de $p_{exc}(T_1) - p_{exc}(T_2)$. C'est une généralisation du problème principal de l'hydraulique qui ne peut être résolu, même dans le cas classique, que d'une façon semi-empirique.

Nous allons essayer provisoirement la formule

$$u_{exc} \sim \left(\frac{\rho_{deg}}{\rho} \operatorname{grad} p_{exc}\right)^{\tau}. \tag{26}$$

L'introduction du facteur $\frac{\rho_{deg}}{\rho}$ se comprend par l'équation (21). Étant donnée la faible viscosité de la phase excitée et la superfluidité de la phase dégénérée, l'écoulement aura probablement, même dans des tubes capillaires très minces, un caractère turbulent. Dans l'hydraulique ordinaire on pose $\tau \approx \frac{1}{2}$. C'est ce que nous admettrons en première approche et nous obtiendrons ainsi pour le courant de chaleur, en tenant compte de (9) et (13) de I

$$W \sim kT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{15}{2}} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^5\right]^{\frac{1}{2}} (T_1 - T_2)^{\frac{1}{2}}. \tag{27}$$

Cette formule est en bon accord avec l'expérience. Le fait découvert par Allen, Peierls et Uddin [3] (*cf.* aussi [14]) que le courant de chaleur n'est pas proportionnel au gradient de température, serait donc dû à un effet hydrodynamique, à la turbulence superfluide. (27) rend compte aussi du maximum de la conductibilité thermique à une température donnée [14] et [1].

b. Le phénomène de la fontaine d'hélium. — Considérons le dispositif bien connu d'Allen [4] et [5]. Un tube semi-perméable vertical plonge dans un bain d'He II à température T_2 constante et aboutit en haut à un récipient maintenu à température constante $T_1 > T_2$. La différence de pression

$$p_{exc}(T_1) - p_{exc}(T_2) \tag{28}$$

peut maintenir la différence de niveau entre le récipient et le bain et provoquer un courant superfluide du bain vers le récipient au travers du tube. (Effet thermomécanique proprement dit.) Ce courant se fermera par distillation de T_1 à T_2 à

travers la vapeur. Supposons que dans le régime stationnaire son intensité soit de ν atomes par seconde. On aura $W = \nu w$, où W est le courant de chaleur traversant le dispositif et w la chaleur d'évaporation par atome (plus précisément le travail de sortie d'un atome dégénéré qui est un peu plus grand). Soulignons que *le tube semi-perméable n'est traversé par aucun courant de chaleur, mais seulement par un courant de convection de « matière froide »*.

Notre pression hypothétique p_{exc} est donc directement mise en évidence dans ce phénomène. Sa mesure quantitative n'est pourtant pas possible par ce dispositif. La différence de pression (28) est équilibrée seulement en partie par la différence de pression hydrostatique, elle entretient aussi le courant de la fontaine. Nous ne pouvons pas estimer actuellement cette partie de la pression, la relation entre grad p_{exc} et u_{exc} étant inconnue (7).

Si le tube est trop large pour être semi-perméable, le courant de la fontaine sera partiellement ou entièrement compensé par les courants opposés à l'intérieur du tube. L'effet peut même changer de signe et le niveau du récipient sera plus bas que celui du bain, comme on l'a observé récemment [5].

c. Écoulement. — L'écoulement par un tube semi-perméable est dans une certaine mesure le processus inverse du phénomène de fontaine. Envisageons donc le même dispositif, avec une différence de niveau entre récipient et bain, mais sans chauffage. Sous l'influence de la pression hydrostatique la phase superfluide s'écoulera par le tube semi-perméable. La concentration de la phase excitée croîtra donc dans le récipient : $\rho_{exc,1} > \rho_{exc,2}$ et par conséquent $p_{exc,1} > p_{exc,2}$ et $T_1 > T_2$. *Il s'établit par écoulement une différence de température* qui ne peut pas prendre de grandes valeurs à cause de la distillation qu'elle provoque. Cette différence de température, que nous avons prévue par la théorie [20], a été récemment observée par Daunt et Mendelssohn [9] (8).

Un autre trait caractéristique de cet écoulement est son indépendance de la pression hydrostatique qui le provoque. Nous avons pensé pouvoir interpréter ce fait en admettant que la vitesse d'écoulement est déterminée par la vitesse de la distillation qui l'accompagne nécessairement. Mais des expériences récentes ont infirmé cette hypothèse [10]. Nous trouvons ici peut-être la seule loi expérimentale nettement établie qui n'ait pas trouvé encore son explication dans notre théorie.

Le cas des tubes qui sont trop larges pour arrêter la phase excitée est beaucoup plus complexe. L'écoulement peut être alors considéré comme la superposition de deux processus : 1° écoulement du liquide entier à composition inchangée; 2° écoulement superfluide de la phase dégénérée accompagné d'une différence de température et d'une distillation (inversion de l'effet thermomécanique). Le premier processus a lieu surtout à l'intérieur du tube, le deuxième surtout à la paroi.

L'étude la plus systématique de la question est due à Allen et Misener [2] (*cf.* aussi [6], [12] et [13]). En variant les conditions expérimentales (section et longueur des tubes, la température et la différence de pression), ils ont trouvé une grande variété de lois reliant la vitesse d'écoulement et la différence de pression. Les courbes obtenues ne s'interprètent que dans les cas limites par l'hypothèse d'écoulements hydrodynamiques, laminaires ou turbulents.

Pour rendre compte de leurs résultats, ils ont été amenés à admettre l'existence de deux composantes de l'écoulement qu'ils ont appelées : 1° « bulk flow »; 2° « capillary flow ». Cette décomposition est mise en évidence très clairement dans les expériences les plus récentes [5] et elle correspond bien à la décomposition où nous sommes parvenus du point de vue théorique.

Néanmoins il n'est pas possible d'obtenir les lois précises de superposition des deux composantes de l'écoulement. Il faudrait étudier d'abord les processus plus simples (quoique plus difficiles à réaliser expérimentalement), comme l'écoulement superfluide pur au-dessous de 0,8 — 0,9° K (*cf.* § 6 de I). Il nous manque aussi une notion plus précise du « frottement extérieur ». Enfin la superposition des deux processus semble être influencée par des circonstances plutôt fortuites, comme par exemple la longueur des tubes (Effet des bords, etc.).

d. Le phénomène de grimpage. — Nous avons interprété au paragraphe 6 de I la couche mobile observée dans ce phénomène [8] et [10] comme une couche d'un liquide superfluide en mouvement « turbulent à deux dimensions ». Dans le cas actuel, il faut simplement tenir compte du fait que ce n'est pas le liquide entier; mais seulement la phase superfluide qui prend part au grimpage. Les parois jouent donc le rôle d'un tube semi-perméable. L'analogie entre les deux phénomènes a été soulignée aussi par Allen et Mendelssohn (*loc. cit.*).

L'augmentation caractéristique de la vitesse de grimpage, quand la température diminue, s'explique simplement d'après (24) par une concentration croissante de la phase superfluide, donc de la quantité de matière prenant part au grimpage.

4. **Discussion des idées de H. et F. London sur les effets de transport dans l'He II.** — Dans un article récent H. London [19] a donné une discussion thermodynamique de l'effet thermomécanique dans l'He II, qui est purement phénoménologique.

Entre les extrémités d'un tube horizontal de

(7) Dans une note préliminaire [21] nous avons affirmé l'égalité entre $p_{exc}(T_1) - p_{exc}(T_2)$ et la différence de pression hydrostatique, ce qui n'est pas correct.

(8) Je tiens à remercier M. Mendelssohn pour la communication de ses résultats avant leur publication.

diamètre d rempli d'He II, entre lesquelles existe une différence de température ΔT, on observe une différence de pression hydrostatique Δp_h que H. London traite comme une grandeur thermodynamique; elle dépend de p, T, ΔT et encore *essentiellement de d*. Cette différence de pression accomplit du travail lors du transport de chaleur; ce processus est donc au moins en partie réversible. H. London admet que les parties irréversibles et réversibles sont indépendantes et ne calcule que ces dernières.

A la limite $d \to 0$ (tubes semi-perméables), ses résultats sont identiques aux nôtres : Δp_h se confond avec notre Δp_{exc}, c'est donc *dans ce cas particulier* une fonction caractéristique du liquide. La transmission de chaleur est entièrement réversible, abstraction faite de l'énergie dissipée par le courant superfluide (turbulence, frottement extérieur). Mais si l'on augmente la section du tube à ΔT et Δp_{exc} restant constants, Δp_h diminue pour s'évanouir quand $d \to \infty$, c'est-à-dire à l'intérieur du liquide, loin des parois. Dans ce cas le transport réversible disparaît, la théorie thermodynamique de London ne conduit donc à aucune conductibilité thermique anomale.

Quoique l'étude expérimentale de la supraconductibilité thermique à l'intérieur du liquide soit encore à peine ébauchée, l'existence même de cette supraconductibilité paraît être un fait expérimental ([9]).

London doit donc admettre qu'en dehors de son « mécanisme réversible » jouant un rôle à proximité des parois, il existe un « mécanisme irréversible » qui reste tout à fait étranger à sa théorie. (Celui-ci est bien à distinguer de la conductibilité de chaleur normale, toujours irréversible).

Par contre notre essai d'interprétation ne considère qu'un mécanisme unique, un seul effet thermomécanique. Celui-ci ne donne à l'intérieur du liquide aucun courant résultant observable, aucun travail utilisable. Les phénomènes qui en résultent sont donc irréversibles. C'est seulement au voisinage des parois, où la phase excitée est figée qu'apparaissent les mouvements macroscopiques (effet thermomécanique proprement dit) et à la limite des tubes semi-perméables les processus deviennent réversibles. Il s'agit là pour nous seulement d'un cas limite. C'est parce qu'il est très saillant et facile à observer qu'il a attiré de préférence l'attention.

Tandis que la théorie de H. London est purement phénoménologique, F. London a choisi un modèle très particulier de l'He liquide, afin de donner un fondement atomique à cette théorie.

Il considère l'He liquide comme un métal, dont les électrons et les ions sont remplacés par des atomes d'He. Chacun des atomes se trouve dans le champ « self-consistant » des autres ([10]). La *fluidité* du liquide serait représentée dans cette image par la *conductibilité* du métal. On se rend compte aisément qu'un métal dont les électrons obéiraient à la statistique de B-E serait un supraconducteur. Cette *supraconductibilité* correspondrait donc à la *superfluidité* du liquide.

Sans discuter jusqu'à quel point on a le droit de développer l'analogie entre la fluidité et la conductibilité, nous noterons pourtant que certains traits essentiels paraissent échapper à une telle discussion.

Ainsi, pour rendre compte de la pression Δp_h, il faut établir qu'il n'existe pas de courant de la phase excitée dans une couche mince attenant à la paroi. Pour nous, c'est la *vitesse d'écoulement* de cette phase qui s'évanouit par suite de sa viscosité. Pour London, la conductibilité étant un effet de volume, l'influence de la paroi ne s'explique que par une hypothèse supplémentaire : il admet que la *densité de la phase excitée* est fortement diminuée dans la couche attenante. Cette modification considérable de la structure même du liquide à une profondeur de plusieurs centaines d'Å *serait due aux forces de van der Waals provenant de la paroi.*

Conclusion. — Nous avons développé quelques propriétés des liquides quantiques et obtenu entre autres les résultats suivants :

1° Les liquides quantiques n'ont pas de « viscosité dynamique », engendrée par les forces interatomiques.

2° Ils ont une « viscosité cinétique » due au transport d'impulsion par translation des atomes. Pour $T \to 0$, celle-ci tend vers une limite finie dans le cas du liquide de Fermi-Dirac et vers zéro dans le cas du liquide de Bose-Einstein. Ce dernier est superfluide au zéro absolu.

3° La vitesse d'écoulement superfluide dans la couche attenant aux parois solides (« turbulence moléculaire à deux dimensions ») est plus grande que la vitesse au centre du tube.

4° Le liquide de B-E a deux modifications, délimitées dans le diagramme T, V par une courbe de dégénérescence $T_0(V)$. Le liquide de B-E dégénéré ($T < T_0$) est un mélange d'une « phase excitée » dont les atomes sont en translation thermique et d'une

([9]) L'établissement d'inégalités de température dans l'He II n'est possible que dans les tubes minces [2]. En refroidissant l'He liquide par évaporation, il cesse de bouillir dès que la température s'abaisse au-dessous du point λ, ce qui ne s'explique que par sa grande conductibilité thermique *à l'intérieur* du liquide.

([10]) En employant la méthode Hartree on décrit chaque atome par une fonction d'onde individuelle. En particulier aux atomes dégénérés correspondent des fonctions d'onde à longueur d'onde infinie. London a insisté sur les difficultés résultant de ce fait (« omniprésence » de ces atomes). Il faut noter que ces difficultés ne se posent pas dans notre discussion du liquide de B-E, où nous avons évité d'attribuer des fonctions d'ondes individuelles aux atomes. Il nous a suffi de séparer dans la fonction d'onde du système total les ondes planes des quanta de translation correspondant aux *atomes excités* (*Cf.* § **3** de I).

« phase dégénérée » pour laquelle la translation est « gelée ». On doit attribuer un tenseur de pression à la phase excitée. Celle-ci a une viscosité cinétique; la phase dégénérée est superfluide.

5° Les différences de température à pression constante provoquent des courants opposés des deux phases, accompagnés d'un transport important de chaleur, mais se compensant en général quant au transport de matière. (Effet thermomécanique.) La théorie prévoit sous certaines conditions la propagation d'ondes de température. Une transition entre les deux phases n'a lieu en premier approximation qu'aux lieux d'échange de chaleur avec l'entourage.

6° La vitesse d'écoulement de la phase visqueuse est diminuée, celle de la phase superfluide est augmentée au voisinage des parois solides. Dans les tubes très minces, une différence de température provoque un flux de matière dans la direction des températures croissantes (effet thermomécanique proprement dit).

7° Les propriétés qualitatives du liquide de B-E sont en accord parfait avec les faits observés dans l'He liquide. Pour une étude *quantitative de la superfluidité* le domaine des températures basses $T \sim 0{,}8$—$0{,}9^{\circ}$ aurait l'avantage d'éliminer les complications thermiques (présence de la phase visqueuse). L'étude *quantitative de l'effet thermomécanique* serait possible en observant la propagation des faibles inégalités de température (périodiques, ou non périodiques), dans des volumes notables du liquide. On pourrait observer ainsi les courants provoqués par leurs propriétés thermiques sous des conditions hydrodynamiques relativement simples. (Pas de turbulence, ni d'effets capillaires.)

Finalement je tiens à remercier M. Paul Langevin qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire.

Je remercie vivement M. E. Bauer pour l'intérêt constant qu'il a porté au présent travail et pour ses nombreuses remarques critiques.

Je remercie MM. F. London et F. Simon pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec eux.

Je remercie le « Comité français pour l'accueil et l'organisation du travail des savants étrangers » qui m'a aidé à poursuivre mes recherches à Paris.

Manuscrit reçu le 23 octobre 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. F. Allen et E. Ganz, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A, **945**, p. 171.
[2] J. F. Allen et A. D. Misener, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **172**, p. 467.
[3] J. F. Allen, R. Peierls et M. Z. Uddin, *Nature*, 1937, **140**, p. 62.
[4] J. F. Allen et J. Reekie, *Proc. Camb. Soc.*, 1939, **35**, p. 113.
[5] J. F. Allen et J. Reekie, *Nature*, 1939, **144**, p. 475.
[6] E. F. Burton, *Nature*, 1938, **142**, p. 72.
[7] A. Einstein, *Berl. Ber.*, 1925, p. 3.
[8] J. G. Daunt et K. Mendelssohn, *Nature*, 1938, **141**, p. 911 et 1938, **142**, p. 475.
[9] J. G. Daunt et K. Mendelssohn, *Nature*, 1939, **143**, p. 000.
[10] J. G. Daunt et K. Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **170**, 423.
[11] Enskog Diss. Upsala, 1917.
[12] W. F. Giauque, J. W. Stout et R. E. Barieu, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, p. 147.
[13] P. Kapitza, *Nature*, 1938, **141**, p. 74.
[14] W. H. Keesom, A. P. Keesom et B. F. Saris, *Physica*, 1938, **4**, 281.
[15] W. H. Keesom, A. P. Keesom et B. F. Saris, *Commun. Kamerlingh-Onnes, Lab. Leyden Univ.*, n° **224** *d* et **224** e.
[16] N. Kürti et F. Simon, *Nature*, 1938, **141**, p. 207.
[17] F. London, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, p. 947.
[18] F. London, *Journ. Phys. Chem.*, 1939, **43**, p. 49.
[19] H. London, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171**, p. 484. *Cf.* aussi *Nature*, 1938, **142**, p. 612.
[20] L. Tisza, *Nature*, 1938, **141**, p. 913.
[21] L. Tisza, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, p. 1035 et 1186.
[22] E. A. Uehling et G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, p. 552.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FLAMMES D'HYDROCARBURES. PROPANE ET ACÉTYLÈNE

Par MM. Jean van der POLL et Tidde WESTERDIJK [1].

Introduction. — Nous avons commencé notre étude des propriétés respectives du propane et de l'acétylène qui ont montré que, dans certains cas, les flammes oxy-propane et oxy-acétylène conduisent à des résultats nettement différents sans qu'il soit possible *a priori* de donner l'explication des phénomènes observés.

Nous avons donc été conduits à entreprendre parallèlement à ces expériences techniques, une série de recherches théoriques sur le phénomène de la flamme proprement dit, recherches qui comportent trois parties :

a. Analyse des gaz au centre de la flamme pour différentes valeurs du rapport gaz-oxygène primaire;

b. Détermination expérimentale et calculs de la température de la flamme;

c. Étude du cône primaire de la flamme pour différentes valeurs du rapport gaz-oxygène primaire.

Les deux premières phases de notre étude nous ont permis de nous former une idée plus nette des phénomènes qui se produisent dans la flamme. Nous en avons déduit des formules, à l'aide desquelles il est possible de calculer la quantité d'oxygène ou d'air primaire admis, d'après l'analyse des gaz prélevés au centre d'une flamme d'un hydrocarbure gazeux.

En outre, nous avons établi des graphiques donnant la température de la flamme immédiatement en arrière du cône primaire en fonction du rapport gaz-oxygène.

D'autres graphiques indiquent la quantité de chaleur primaire libérée en fonction du même rapport gaz-oxygène.

La troisième phase de nos recherches n'est pas encore achevée et sera probablement d'une importance théorique plutôt que pratique.

Il nous est impossible de décrire la série complète des expériences que nous avons effectuées; nous nous bornerons à exposer brièvement les résultats obtenus.

Nous signalerons encore que les publications des Professeurs G. Ribaud et P. Lafitte et celles de MM. Prettre, R. Granjon, D. Sérian, Y. Laure, H. Gaudry, etc., ont été d'une aide précieuse pour nos recherches.

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 17 juillet 1939, **209**, p. 158.

Mesure optique de températures de la flamme. — Les températures de la flamme ont été mesurées par la méthode de renversement des raies de Féry. Cette méthode a dû être adaptée aux températures de 2500 à 3000° C que nous devions mesurer, étant donné qu'au lieu d'une lampe auxiliaire à ruban de tungstène, nous avons dû utiliser une lampe à arc. Les difficultés que nous avons rencontrées ont cependant été résolues jusqu'à ce que la précision de la détermination atteigne 5° C.

Principe de la mesure. — La température réelle [2] d'une flamme non lumineuse peut être déterminée en étudiant sa luminosité lorsqu'elle est colorée par un sel de sodium, $NaNO_3$ par exemple.

Les ions Na libérés ont une si faible masse et causent une si petite perte par rayonnement que leur présence dans la flamme n'en abaisse guère la température.

La lumière jaune correspondant à la raie du sodium donne à la flamme une luminosité E_V, qui dépend de la température, de la concentration des ions Na et de l'épaisseur de la flamme. Si derrière la flamme on place une source de lumière ayant un spectre continu à une température « noire » S dans le jaune (c'est-à-dire la température qu'un corps noir doit avoir pour que sa luminosité soit égale à celle de la source) et une luminosité E_S, la flamme colorée en absorbera une partie $A_V E_S$ et laissera passer le reste

$$(1 - A_V) E_S = D_V E_S.$$

En observant alors à travers la flamme la source de lumière continue, la luminosité totale dans le jaune sera de

$$E_V + (1 - A_V) E_S.$$

En réglant la luminosité de la source de lumière, on obtiendra

$$E_V + (1 - A_V) E_S = E_S \qquad \text{ou} \qquad \frac{E_V}{A_V} = E_S,$$

ce qui est visible au spectroscope, car on voit alors

[2] Il y a lieu de distinguer la *température vraie* de la *température apparente* que prennent les objets placés dans la flamme, car par suite de la perte par rayonnement la température apparente est toujours inférieure à la température vraie.

le spectre continu normal de la source lumineuse. Si la luminosité de la source est inférieure, la raie Na apparaît en clair; si elle est supérieure, la raie Na est obscure.

D'après la loi de Kirchhoff, le rapport $\frac{E_\nu}{A_\nu}$ est indépendant de la nature du corps rayonnant, mais dépend de la longueur d'onde et de la température; dans le cas présent, où l'on ne travaille qu'avec une seule longueur d'onde (raie Na jaune), ce rapport ne dépend que de la température, de sorte que

$$\frac{E_\nu}{A_\nu}\varphi(T) = E_T,$$

où E_T représente la luminosité du corps parfaitement noir à la température de la flamme T; ($A = 1$). On obtient ainsi

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = E_T = E_S = \varphi(T) = \varphi(S) \qquad \text{ou} \qquad \underline{T = S},$$

de sorte que la température vraie de la flamme que l'on veut mesurer est égale à la température qu'un corps noir doit avoir pour que sa luminosité E^S soit égale à celle de la flamme.

La mesure est effectuée de la façon suivante :

On règle la luminosité de la source lumineuse auxiliaire de façon que la raie Na disparaisse (donc ne se détache ni en clair, ni en sombre), et l'on mesure avec un pyromètre optique la température noire de la source de lumière auxiliaire dans la raie Na.

En fait, cette dernière mesure devrait être effectuée avec un spectrophotomètre, à moins que le pouvoir émissif de la source de lumière auxiliaire ne soit connu pour chaque longueur d'onde, comme c'est le cas pour une lampe à ruban de tungstène.

Étant donnée la courte durée d'une telle lampe, cette source de lumière auxiliaire n'est utilisable que jusqu'à une température de 2200° C au maximum. Bien que le pouvoir émissif du carbone dans le spectre visible soit pratiquement constant, il était nécessaire de faire une correction car, pour éviter la chaleur, il était nécessaire d'employer un filtre à eau qui absorbait plus de rayons rouges que de rayons jaunes.

Température moyenne de la flamme. — On se heurte à quelques difficultés car la flamme n'ayant pas en tous ses points la même température, on mesure par la méthode ci-dessus, une température qui doit être considérée comme la moyenne des températures réparties sur l'épaisseur de la flamme dans la direction d'observation.

On peut calculer de la façon suivante cette influence sur le résultat de la mesure.

Supposons dans la flamme une couche élémentaire (perpendiculaire à la direction d'observation) d'une épaisseur dl, en admettant que le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant sont respectivement égaux à e_ν et a_ν, la couche élémentaire aura une luminosité $\mathrm{d}E = e_\nu \mathrm{d}l$. Cette lumière est partiellement absorbée à une distance l, de sorte que la contribution de cette couche à la luminosité totale est de

$$\mathrm{d}E_\nu = e_\nu e^{-a_\nu l}\,\mathrm{d}l.$$

Pour trouver la luminosité totale, il faut intégrer vers l sur l'épaisseur d de la flamme. Si la température n'est pas constante, e_ν variera en fonction de l.

En admettant un instant que la température est constante, on trouve

$$E_\nu = \int_0^d e_\nu e^{-a_\nu l}\,\mathrm{d}l = \frac{e_\nu}{a_\nu}(1 - e^{-a_\nu d});$$

en d'autres termes, si l'épaisseur d augmente, la luminosité totale tendra asymptotiquement vers la limite $\frac{e_\nu}{a_\nu}$, puisque le terme $e^{-a_\nu d}$ devient nul.

En admettant que, suivant une certaine fonction $\psi(l)$, la température dépende symétriquement de l par rapport à l'axe de la flamme $\frac{e_\nu}{a_\nu}$ sera égal à $\psi(l)$ et

$$\mathrm{d}E_\nu = e_\nu e^{-a_\nu l}\,\mathrm{d}l = \frac{-e_\nu}{a_\nu}\,d(e^{-a_\nu l}),$$

d'où il résulte que

$$E_\nu = -\int_0^d \Psi(l)\,d(e^{-a_\nu l})$$

$$= -[\Psi(l)e^{-a_\nu l}]_0^d + \int_0^d e^{-a_\nu l}\Psi'(l)\,\mathrm{d}l,$$

$$E_\nu = \Psi_{\text{Bord}}(1 - e^{-a_\nu d}) + \int_0^d \Psi'(l)\,e^{-a_\nu l}\,\mathrm{d}l$$

$$= \left[\frac{e_\nu}{a_\nu}\right]_{\text{Bord}}(1 - e^{-a_\nu d}) + P.$$

Le premier terme est le même que celui trouvé ci-dessus pour les températures constantes égales à celles du bord. Le terme P indique donc l'influence des écarts de température sur la section d. Comme la température du bord, où se produit la combustion secondaire, sera en général supérieure à celle du centre de la flamme, P sera généralement négatif.

L'influence de P diminue à mesure que a_ν, c'est-à-dire le pouvoir absorbant de la flamme par couche élémentaire, augmente : donc, à de hautes concentrations d'ions Na. Si l'on introduit beaucoup de sel dans la flamme,

$$A_\nu = (1 - e^{-a_\nu d})$$

s'approchera de l, de sorte que la température mesurée sera celle du bord.

Précision de la détermination. — Pour obtenir une haute précision, il est désirable d'employer des flammes intensément colorées, dites « à saturation au maximum de coloration ».

Supposons qu'en faisant disparaître la ligne Na du spectre on fasse une erreur δE_S, δ étant déterminé par la valeur du seuil dans l'œil de l'observateur, qui règle alors son appareil à

$$E_{\text{total}} = E_F + (1 - A_F) E_S = E_S (1 \pm \delta).$$

Alors

$$\frac{E_F}{A_F} = E_T = E_S \left(1 \pm \frac{\delta}{A_F}\right) \qquad \text{ou} \qquad \frac{E_T}{E_S} = \left(1 \pm \frac{\delta}{A_F}\right).$$

Pour réduire l'influence du terme $\frac{\delta}{A_F}$ au minimum, l'absorption totale A_F doit être aussi grande que possible, en d'autres termes, la flamme doit être colorée intensément.

Suivant la formule de rayonnement de Wien

$$\frac{E_T}{E_S} = e^{\frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{S} - \frac{1}{T}\right)}$$

où T, la température de la flamme;
S, la température de la source de lumière auxiliaire;
λ, la longueur d'onde $= 0{,}580\ \mu$ et $c_2 = 14350$ micron-degré.

Si $(T - S) = \varepsilon$, l'erreur sur la mesure de température, est très petit, on aura à peu près

$$\frac{E_T}{E_S} = 1 + \frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{S} - \frac{1}{T}\right) = 1 \pm \frac{\varepsilon}{A_F},$$

ou

$$\varepsilon = \pm \frac{\lambda T^2}{c_2 A_F}.$$

Aux températures d'environ 2800° C, par des flammes à peu près à saturation de coloration (A environ égal à 1), une erreur de 1 pour 100 dans le réglage de la luminosité donne un écart d'environ 3°,5, ce qui correspond bien avec l'écart de 5° C trouvé dans nos mesures. Un œil normal ne peut, en effet, distinguer des différences de luminosité inférieures à 1 ou 2 pour 100.

Exigences imposées à la mesure. — Pour obtenir une brillance suffisante dans le spectroscope, on projette une image de la source lumineuse auxiliaire dans la flamme et ensuite, à l'aide d'une seconde lentille, on projette les images de cette source et de la flamme dans la fente du spectroscope.

Pour obtenir une mesure de température exacte, il faut que :

1° La source de lumière auxiliaire soit homogène;

2° La source de lumière auxiliaire émette un spectre continu (dans le voisinage immédiat de la raie servant à la mesure);

3° Les points 1 et 2 ne soient pas influencés par le réglage de l'intensité de l'émission;

4° L'ouverture entière de la seconde lentille soit éclairée *entièrement* par la source de lumière, puisque la flamme l'éclaire identiquement.

Lorsque, afin de pouvoir mesurer des températures plus élevées, nous avons remplacé la lampe à ruban de tungstène (qui répond aux exigences formulées plus haut) par une lampe à arc, il a été nécessaire de modifier le principe de la disposition, car la lampe à arc ne satisfait pas aux trois premières exigences.

Montage lors de l'utilisation d'une lampe à arc comme source lumineuse. — La disposition est représentée schématiquement par la figure 1.

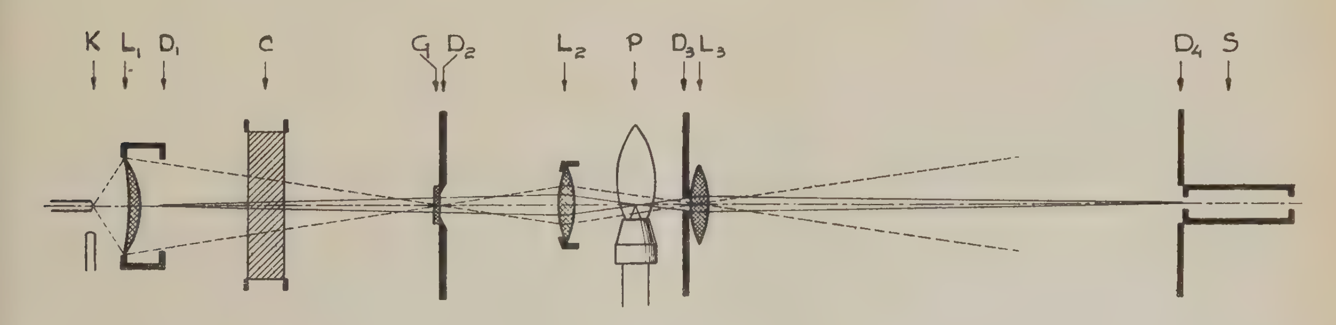


Fig. 1.

On utilise uniquement la lumière émise par le cratère du charbon horizontal de la lampe à arc. Le cratère n'a pas partout la même température ni la même luminosité. Le cratère ne peut donc pas être projeté dans la flamme, mais il faut avoir soin qu'en chaque point de la flamme se réunissent tous les rayons du cratère. Cela peut être réalisé en projetant le cratère devant la flamme (au moyen de la lentille L_1) et en projetant ensuite l'ouverture de L_1 *dans* la flamme (au moyen de la lentille L_2).

Cela permet en même temps de parer au deuxième inconvénient de la lampe à arc. En effet, dans le spectre de la lampe à arc, on a constaté l'existence d'une raie Na assez claire, due au fait que dans l'arc beaucoup plus chaud les particules de sodium contenues dans le carbone ont une plus grande

luminosité que le cratère lui-même. En plaçant sur l'image du cratère un diaphragme D_2 légèrement plus petit que l'image elle-même, on pourra arrêter presque toute la lumière provenant de l'arc à flamme et supprimer pratiquement la raie Na.

Au même endroit, la luminosité des rayons qui passent à travers le diaphragme peut être réduite au moyen d'un filtre G.

Derrière la flamme est placée une lentille L_3, qui projette la flamme avec l'image L_1 sur la fente du spectroscope S. Il est extrêmement important que les deux cônes projetant les images sur la fente coïncident.

A cet effet, on emploie un diaphragme D_3 devant L_3. Sur ce diaphragme qui doit être plus petit que l'image du cratère à cet endroit, le cratère est projeté nettement par L_2.

Les rayons de la flamme et de la lampe à arc passent alors exactement par la même ouverture (D_3) vers le spectroscope, et les luminosités sont alors effectivement égales, lorsqu'on les voit ainsi, ce qui, autrement, ne serait pas le cas. Aussi, l'écran D doit-il être très grand pour empêcher les rayons de tomber directement de la flamme dans le spectroscope.

Devant le spectroscope on place également un grand écran D_4, sur lequel est projetée une image de la flamme, et où est située également la fente du spectroscope. Il est donc possible de déterminer exactement l'endroit de la flamme où la température est mesurée.

Par réglage du dispositif d'obscurcissement, on affaiblit la luminosité de la lampe à arc de façon que la luminosité de son spectre devienne égale à celle de la raie Na de la flamme.

Ensuite, on remplace le spectroscope par le pyromètre optique qu'on pointe soigneusement sur l'image de L_1 dans la flamme (après avoir enlevé la lentille L_3 et projeté le cratère sur l'ouverture du pyromètre par déplacement de la lentille L_2. (Montage représenté à la figure 2.)

Finalement, on mesure la température de brillance correspondant à la lumière affaiblie de la lampe à arc (température noire).

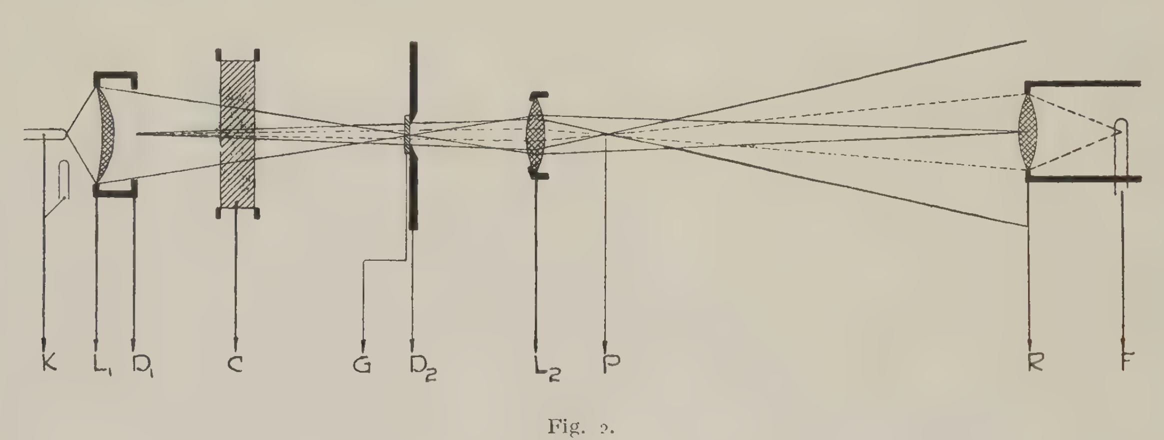


Fig. 2.

Quelques points importants à observer au montage. — Il semble très important que le trajet des rayons soit exactement celui indiqué ci-dessus. Il ne suffit donc pas que les lentilles et les diaphragmes soient soigneusement centrés et mis au point, mais il faut aussi veiller à ce que le cratère ne se déplace pas.

Pour cette raison, nous avons utilisé une lampe à arc commandée par un mouvement d'horlogerie très exactement réglé. Malgré de petites variations de tension dans le réseau, la différence maximum entre les mesures effectuées avec le pyromètre était de 30° C. Pour augmenter encore cette précision, nous avons effectué un grand nombre de mesures avec le pyromètre en visant sur le dispositif d'obscurcissement, de sorte que les températures provenant des différentes mises au point de ce dispositif peuvent être lues sur la courbe A du graphique (*fig.* 3), représentant la moyenne d'un certain nombre de mesures. Par ce moyen, nous avons obtenu dans les mesures de températures une précision relative d'environ 5° C.

Pour obtenir une image plus nette dans le spectroscope, la flamme a été colorée plus intensément par injection dans la flamme d'une solution de sel au moyen du courant d'oxygène. Nous avons obtenu une reproductibilité d'environ 1 mm sur le dispositif d'obscurcissement, ce qui correspond à une différence de température d'environ 8° C.

Pour le réglage de la luminosité de la lampe à arc, on utilisa un dispositif d'obscurcissement (filtre gris G) qui fut obtenu en reproduisant un coin de densigraphe sur une plaque photographique. La densité passe à peu près linéairement de 0,01 à 0,75.

Afin de protéger cet écran contre les rayons calorifiques émis par la lampe à arc, nous avons placé derrière la lentille L_1 un filtre à eau de 5 cm d'épaisseur.

Nous avons cependant constaté que ce filtre

absorbe une plus grande quantité de lumière rouge (employée pour la mesure au pyromètre) que de lumière jaune (employée pour la mesure au spectroscope), de sorte qu'une correction de température était rendue nécessaire.

Cette correction a été calculée à l'aide de la formule de Wien à partir des quantités de lumière qui traversent le filtre, et est indiquée au graphique (*fig.* 3, courbe B).

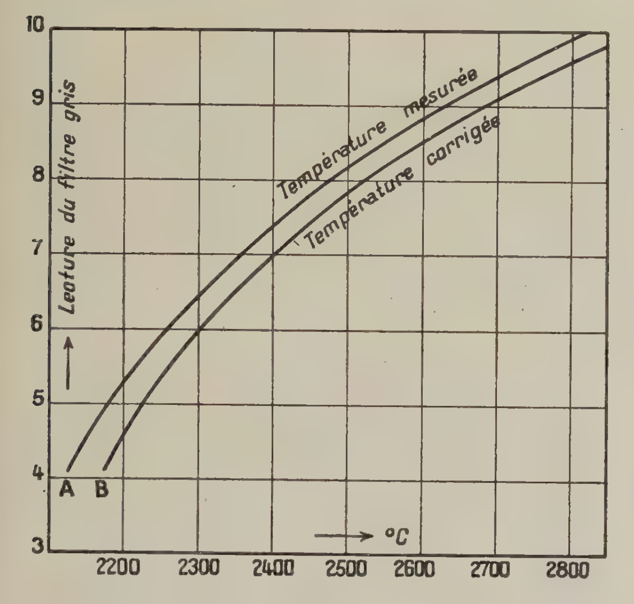


Fig. 3.

En tenant compte de tous ces facteurs, on peut obtenir une haute précision, qui, comme nous l'avons déjà dit plus haut, peut être d'environ 5° C.

Les mesures sont indiquées au graphique (*fig.* 4).

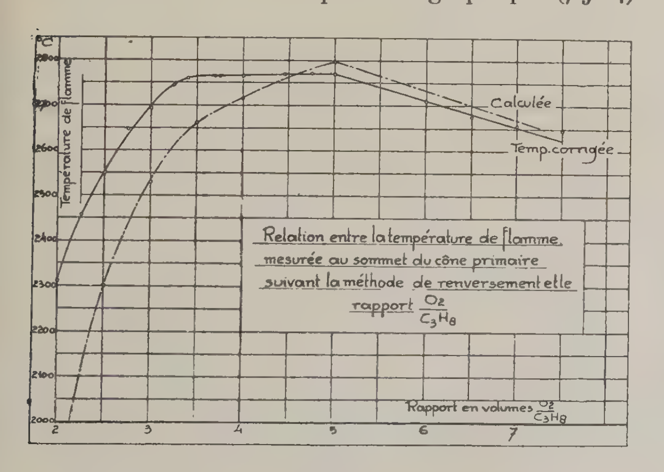


Fig. 4.

Résultats des mesures et des calculs de température de flamme. Mesures de température. — La courbe des températures mesurées de la flamme de propane oxygène, en particulier, permet de tirer quelques conclusions théoriques très importantes pour le calcul de la température de la flamme :

En portant le débit d'oxygène de 2 mol d'oxygène par molécule de propane à 3,5 mol d'oxygène par molécule de propane, la température de la flamme augmente régulièrement jusqu'à 2670° C. Mais on remarque, en élevant encore le débit d'oxygène, que l'élévation de la température cesse brusquement, de sorte que la courbe présente un palier horizontal entre 3,5 et 5 mol d'oxygène par molécule de propane.

Ce palier indique que, à gauche et à droite du point correspondant à 3,5 mol d'oxygène par molécule de propane, se produisent différentes réactions :

A gauche. — Le carbone de la molécule de propane est complètement oxydé jusqu'à CO, le surplus d'oxygène primaire étant combiné à une partie de l'hydrogène moléculaire du propane.

A droite. — Le carbone et l'hydrogène du propane sont brûlés complètement jusqu'à CO et H_2O, le surplus d'oxygène étant combiné avec une partie du CO jusqu'à formation de CO_2.

La différence fondamentale entre la réaction de gauche et celle de droite résulte donc de l'absence de gaz carbonique dans la partie gauche de la courbe.

Les différentes phases de la combustion sont schématiquement les suivantes :

1° Oxydation du carbone en oxyde de carbone;
2° Oxydation de l'hydrogène en eau;
3° Oxydation de l'oxyde de carbone en gaz carbonique.

Lorsqu'on admet 5 mol d'oxygène par molécule de propane, la combustion primaire se produit jusqu'à formation de CO_2 et H_2O et en augmentant encore le débit d'oxygène la température de la flamme s'abaisse parce que la quantité de chaleur libérée ne peut dépasser celle de la combustion complète et que l'excès d'oxygène exerce une action refroidissante.

Nous avons constaté expérimentalement que cette hypothèse est exacte, du moins pour les flammes d'hydrocarbures avec l'air, dans lesquelles la dissociation de H_2 et O_2 en atomes est négligeable.

Les gaz prélevés au centre de la flamme, lorsque la quantité d'oxygène admise n'atteint pas 3,5 par molécule de propane, contiennent encore du gaz carbonique, ce qui peut être expliqué par la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Il faut admettre qu'à l'échantillonnage ces gaz se refroidissent depuis la température de la flamme jusqu'à la température ambiante et que toutes sortes de déplacements d'équilibre peuvent se produire.

La combustion primaire s'accomplit suivant l'équation générale

$$C_nH_m + \Omega O_2 \rightarrow rCO_2 + (n-r)CO + qH_2 + \left(\frac{m}{2} - q\right) H_2O.$$

En prélevant un échantillon dans le centre de la flamme et en analysant les gaz de combustion primaire (secs), nous appelons :

a, le pourcentage en CO_2;
b, le pourcentage en CO;
c, le pourcentage en H_2;
avec $a + b + c = 100$.

Dans ces conditions

$$\Omega = \left(\frac{n}{2} + \frac{m}{4}\right) + \frac{1}{2}\frac{n(a-c)}{100-c},$$

ou

$$\Omega = \left(n + \frac{m}{4}\right) - \frac{n}{2}\frac{b+c}{100-c}.$$

Nous avons démontré que des variations de a, b et c, par suite de déplacement dans l'équilibre

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

n'ont pas d'influence sur la valeur de Ω, calculée d'après les chiffres trouvés à l'analyse.

Calcul des températures de flamme. — Admettons comme point de départ que l'ordre des réactions soit, en effet, égal à celui indiqué plus haut, c'est-à-dire que l'oxygène primaire se combine dans le cône de combustion primaire avec le carbone en formant CO et en libérant H_2; en augmentant la quantité d'oxygène, l'hydrogène est oxydé, tandis que le CO reste intact, pour être oxydé jusqu'à CO_2 lorsque tout l'hydrogène est oxydé.

Théoriquement, la quantité de calories dégagée par une certaine réaction sert au chauffage des produits de réaction de la température initiale (0° C) à la température de la flamme.

La perte par rayonnement peut être négligée parce que nous ne mesurons que les températures de flammes incolores.

On ne peut pas multiplier le nombre de molécules des produits de réaction par l'élévation de température et par la chaleur spécifique moyenne entre la température initiale (0° C) et la température de flamme, parce que plusieurs d'entre eux sont aussi plus ou moins dissociés.

M. le Prof. Ribaud a composé des tableaux, indiquant le nombre de calories nécessaire pour chauffer les produits de réaction CO, CO_2, H_2, O_2 et H_2O de 0° à différentes températures très élevées, en tenant compte de la quantité de chaleur nécessaire à ces températures pour maintenir le degré de dissociation que les produits de réaction doivent avoir à ces températures.

Pour effectuer les calculs, on part d'une température de flamme plausible, pour laquelle on calcule à l'aide du tableau de Ribaud le nombre de calories nécessaire pour porter les produits de combustion de 0° C à cette température, et en comparant ensuite le nombre de calories trouvé avec le nombre de calories disponibles dépendant de la réaction considérée. En général, ces chiffres difféeront et l'on modifiera alors la température de flamme admise de telle façon que les chiffres correspondent. La température ainsi trouvée est la température vraie de la flamme.

Par cette méthode, nous avons calculé les températures de flamme primaire de la plupart des hydrocarbures, et nous avons constaté que les chiffres obtenus correspondaient assez bien avec ceux qui avaient été mesurés.

Pour les réactions où il pouvait se produire une combustion secondaire, les températures mesurées étaient supérieures aux températures calculées, de sorte qu'aux mesures à travers le panache produit par la combustion secondaire, nous avons trouvé pour la combustion primaire une température trop élevée.

Lorsque l'on avait affaire à une combustion primaire complète, la température mesurée était à peu près égale à la température calculée. La petite différence est due au refroidissement causé par la solution de sel employée pour la coloration de la flamme.

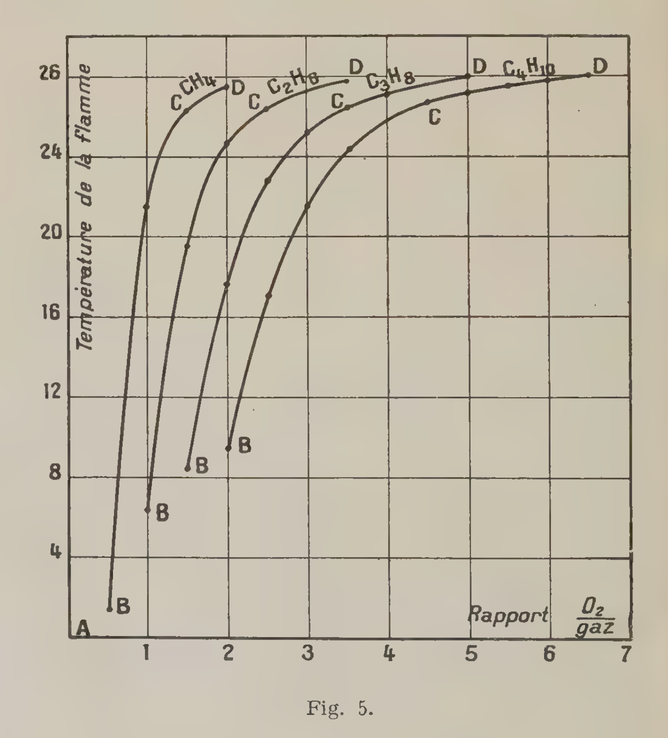


Fig. 5.

Les graphiques ci-joints dans lesquels les températures de flamme sont exprimées en fonction du rapport gaz-oxygène (*voir* graphiques *fig.* 5 et 6) et

le graphique figure 7, dans lequel la quantité de calories primaires dégagées par gramme de gaz est

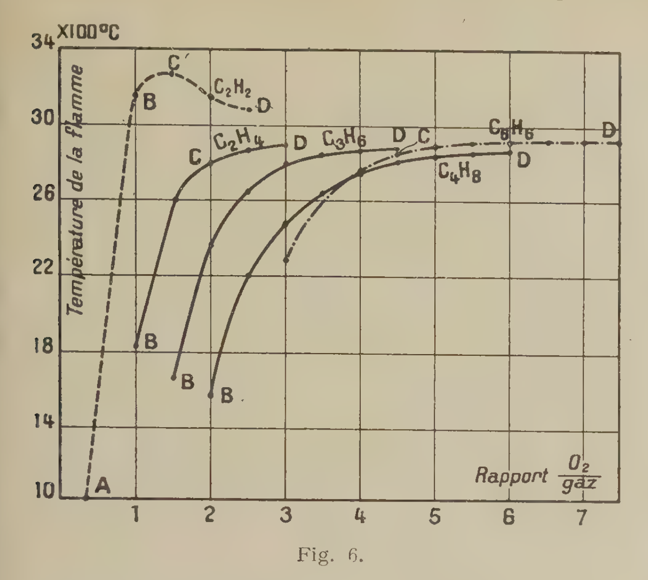


Fig. 6.

exprimée en fonction de la quantité d'oxygène, donnent une idée des différences d'efficacité qui existent entre les différentes flammes.

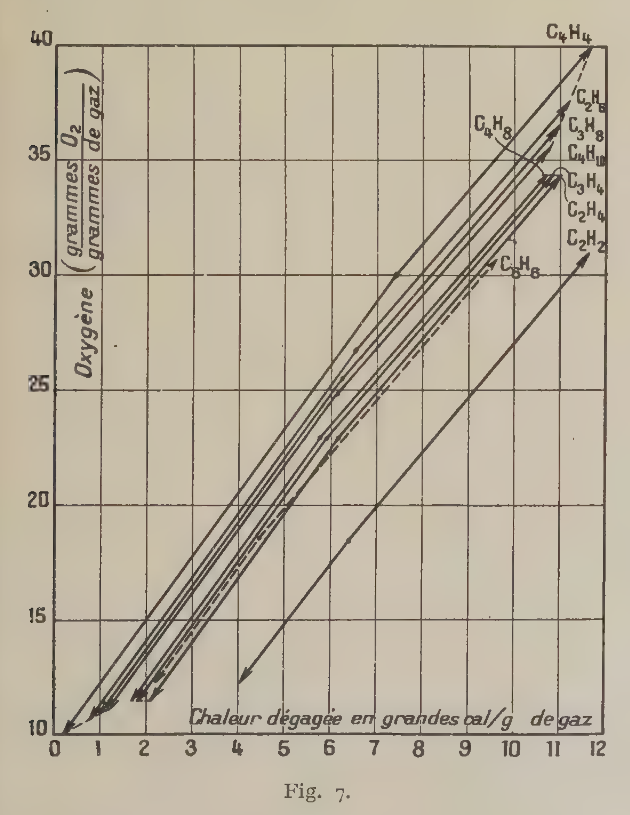


Fig. 7.

Si les températures de flamme sont identiques, il peut très bien exister une différence entre les quantités de calories primaires dégagées (*voir* graphique *fig.* 8). La température de flamme d'un gaz peut être supérieure à celle d'un autre gaz, même si la quantité de calories primaires dégagées par gramme est plus grande pour le second gaz que pour le premier.

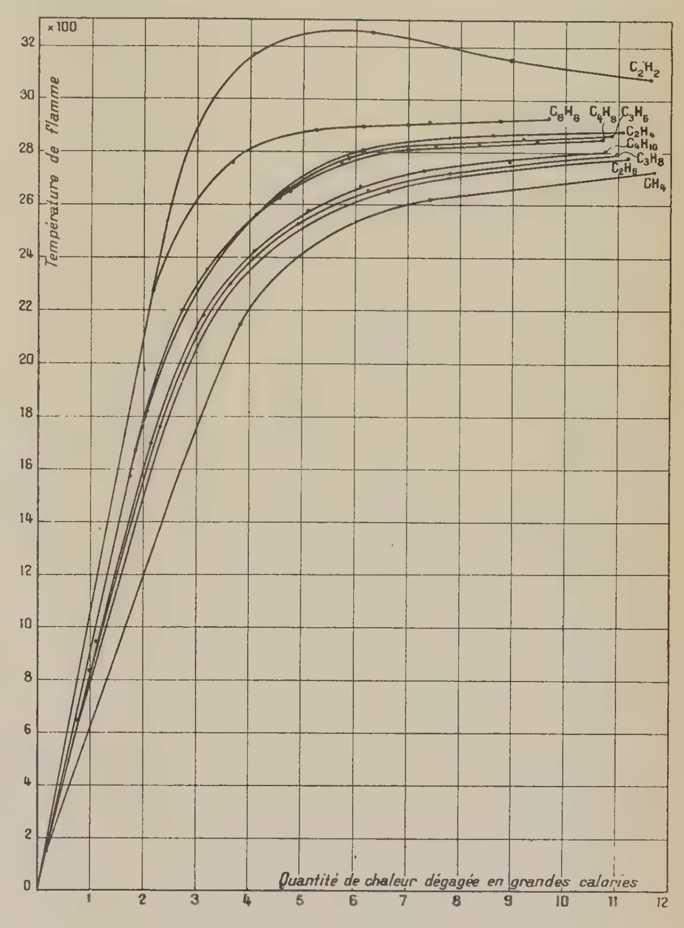


Fig. 8.

Le rapport calories primaires-calories secondaires ainsi que les températures de deux flammes peuvent être très différents, ce qui explique la différence d'efficacité de ces flammes.

Il résulte de tout ceci que la différence entre l'efficacité pratique des deux flammes n'est autre chose que la différence entre leurs rendements calorifiques primaires respectifs, car c'est précisément le dégagement de chaleur primaire qui est utilisé dans la pratique, les calories libérées par la combustion secondaire ayant peu d'utilité et pouvant être même parfois gênantes.

La flamme d'acétylène usuelle (1 g de gaz pour 1,23 g d'oxygène) libère au total (chaleur primaire et chaleur secondaire) 11 600 cal par gramme de gaz parmi lesquelles 4 100 cal sont libérées par la combustion primaire. Le rendement calorifique primaire de l'acétylène est donc de 35 pour 100.

La flamme de propane usuelle (1 g de gaz pour 3 g d'oxygène) libère au total (chaleur primaire et chaleur secondaire) 10 900 cal par gramme de gaz, parmi lesquelles 8 200 cal sont libérées par la combustion primaire. Le rendement calorifique primaire du propane est donc de 75 pour 100.

Composition des gaz de combustion primaire. — La composition des gaz de combustion primaire varie avec la quantité d'oxygène primaire admise de la manière suivante :

a. L'oxydation de l'hydrocarbure (composé de carbone C et d'hydrogène H_2) se produit de telle manière que le carbone est d'abord oxydé jusqu'à CO (oxyde de carbone) et que l'hydrogène reste intact (la flamme est lumineuse aussi longtemps qu'elle contient encore du carbone libre).

b. Lorsque tout le carbone est oxydé jusqu'à CO, et que la flamme est devenue incolore (non lumineuse), l'hydrogène est progressivement oxydé jusqu'à H_2O, alors que l'oxyde de carbone reste en grande partie intact.

c. Lorsque tout l'hydrogène est pratiquement oxydé jusqu'à H_2O, l'oxyde de carbone s'oxyde progressivement en CO_2 (gaz carbonique).

Le centre de la flamme contient donc :

Dans le cas a : du carbone atomique, CO et H_2, la quantité de carbone décroissant lorsque la quantité d'oxygène primaire augmente;

Dans le cas b : CO, H_2 et H_2O, la quantité d'hydrogène diminuant lorsque la quantité d'oxygène augmente, ce qui provoque un accroissement de la quantité de H_2O (en réalité la quantité de CO_2 existante est faible comme nous l'avons vu plus haut);

Dans le cas c : CO, CO_2 et H_2O, la quantité de CO diminuant lorsque la quantité d'oxygène primaire augmente, ce qui provoque un accroissement de la quantité de CO_2.

En ajoutant de l'air au lieu d'oxygène, il convient de tenir compte d'une certaine quantité d'azote N_2, ce qui entraîne comme conséquence que la température maximum derrière le front de combustion primaire n'est pas obtenue avec le rapport gaz-oxygène nécessaire à la combustion complète, mais avec un rapport plus faible.

Dans les cas ci-dessus décrits, le centre de la flamme sera donc :

Dans le cas a : une atmosphère réductrice puisque CO et H_2 réduisent les oxydes;

Dans le cas b : une atmosphère corrosive, puisque aux températures élevées, la vapeur d'eau réagit chimiquement sur le fer;

Dans le cas c : une atmosphère corrosive et oxydante, l'atmosphère étant oxydante puisque à haute température, le gaz carbonique CO_2 est décomposé en oxyde de carbone CO et oxygène.

Dans la pratique de la soudure, on entend par « atmosphère corrosive » les cas où intervient la réaction chimique de la vapeur d'eau; ce terme ne peut donc être employé que si l'on considère les métaux qui sont oxydés à hautes températures par *la vapeur d'eau* : le fer et les aciers par exemple.

Le tableau suivant indique les limites réalisables dans ces trois cas :

Gaz.	Équation de réaction.	Calories primaires par gramme.	Température de la flamme (en °C).	Atmosphère.
1. Propane	$C_3H_8 + 1\frac{1}{2}O_2 = 3CO + 4H_2 + 44$ kcal	1000	840	Réductrice
2. Butane	$C_4H_{10} + 2\,O_2 = 4CO + 5H_2 + 63$ kcal	1100	950	
3. Acétylène	$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2 + 107$ kcal	4100	3170	
4. Propane	$C_3H_8 + 3\frac{1}{2}O_2 = 3CO + 4H_2O + 276$ kcal	6250	2670	Corrosive pour le fer
5. Butane	$C_4H_{10} + 4\frac{1}{2}O_2 = 4CO + 5H_2O + 353$ kcal	6150	2675	
6. Acétylène	$C_2H_2 + 1\frac{1}{2}O_2 = 2CO + H_2O + 165$ kcal	6350	3260	
7. Propane	$C_3H_8 + 5\,O_2 = 3CO_2 + 4H_2O + 480$ kcal	10900	2800	Corrosive pour le fer et oxydante
8. Butane	$C_4H_{10} + 6\frac{1}{2}O_2 = 4CO_2 + 5H_2O + 626$ kcal	10800	2800	
9. Acétylène	$C_2H_2 + 2\frac{1}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O + 301$ kcal	11600	3080	

Les cas 6 et 9 sont pratiquement irréalisables, lorsque l'acétylène est mélangé avec l'oxygène dans la proportion de 1-1,5, la vitesse de déflagration devient si élevée qu'il n'est pratiquement plus possible d'obtenir l'équilibre de flamme pour des rapports gaz-oxygène plus élevés; il se produit, soit un retour de flamme lorsque le débit de gaz devient trop faible, soit une extinction par soufflage lorsque le débit devient trop élevé.

Les cas 7 et 8 qui correspondent à une combustion complète, doivent être évités dans la pratique, à cause de l'influence du CO_2 lorsqu'il est dissocié en CO et O_2.

De tout ce qui précède, on peut tirer les conclusions suivantes :

a. Les flammes de propane et de butane ne sont pas utilisables pour la soudure autogène du fer et de l'acier, puisque la flamme réductrice (cas n° 1) a une température de flamme primaire trop basse (840°), En augmentant la quantité d'oxygène et en la portant de 1,5 à 3,5 vol d'oxygène par volume de propane, on peut, en effet, élever suffisamment la température jusqu'à 2670° C (cas n° 4), mais la vapeur d'eau qui se forme alors comme produit de réaction attaque le fer (en libérant H_2) de telle manière que les oxydes formés rendent la soudure poreuse et de qualité inférieure.

b. Les flammes de propane et de butane conviennent par excellence à la soudure des métaux autres que le fer et à la soudo-brasure du fer, puisque la vapeur d'eau n'exerce dans ce cas aucune influence nocive (ceci s'applique également à la fonte).

c. Les flammes de propane et de butane conviennent fort bien à l'oxy-coupage du fer, puisque les gaz primaires corrosifs présentent ici un avantage (ils empêchent la scorie d'adhérer). La température de la flamme d'acétylène est, dans ce cas, extrêmement élevée, de sorte que le bord supérieur de la coupe est brûlé.

Conclusions. — Cette étude a permis d'adapter la mesure des températures de flamme par la méthode de renversement des raies de Féry pour des valeurs atteignant 3000° avec une précision de 5° C.

En ce qui concerne les propriétés particulières de la flamme oxy-propane, elle a donné les résultats suivants :

1° Rendement calorifique primaire élevé;
2° Température relativement basse;
3° Composition favorable des gaz de combustion primaire pour certaines applications;
4° Faible vitesse de propagation.

Ces diverses propriétés permettent d'élever la quantité d'oxygène primaire admise augmentant ainsi la puissance thermique des brûleurs et ouvrant un très vaste champ d'applications au propane.

Manuscrit reçu le 30 avril 1940.

INTERPRÉTATION QUANTIQUE DE CERTAINS RÉSULTATS EN MÉCANIQUE CLASSIQUE

Par A. DATZEFF.

Sommaire. — On étudie un problème réduit des trois corps A_i dans un plan. L'énergie potentielle du système est représentée par une série dont le premier terme est le potentiel coulombien, et le second terme $\mathcal{J}$, que l'on considère comme un terme perturbateur, est périodique par rapport aux temps. En négligeant $\mathcal{J}$, on trouve que le centre de gravité G des corps A_1, A_2 décrit une orbite circulaire autour de A_3. En prenant en considération le terme $\mathcal{J}$, on trouve par la méthode des perturbations des orbites stables, semblables aux orbites de l'atome d'hydrogène de Bohr. Le terme perturbateur provoque aussi des variations de l'intégrale S de l'équation aux dérivées partielles de Jacobi. Ces variations sont approximativement données par une fonction sinusoïdale analogue à l'onde de de Broglie. On en arrive à l'hypothèse que l'électron n'est pas un corpuscule simple.

En étudiant le mouvement des points matériels en Mécanique classique, on trouve des résultats qui sont semblables à certains effets des théories modernes de l'atome, surtout avec ceux du mouvement de l'électron autour du noyau. En se basant sur ces analogies, nous essaierons de tirer certaines indications sur la structure de l'électron.

Nous nous occuperons d'un problème réduit des trois corps : le mouvement dans un plan de trois points matériels A_i ($i = 1, 2, 3$), de masses m_i, qui sont du même ordre de grandeur. A_1 possède la charge $-e$, et A_3 $+e$. Posons $A_i A_k = r_{ik}$ et faisons l'hypothèse

$$r_{12} \leqslant r_{13}, \qquad r_{12} < r_{23}. \tag{1}$$

L'énergie potentielle U du système est

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4, \tag{2}$$

où

$$\left.\begin{aligned} U_1 &= -\frac{m_2 m_3}{r_{23}}, & U_2 &= -\frac{m_1 m_3}{r_{13}} \\ U_3 &= -\frac{m_1 m_2}{r_{12}}, & U_4 &= -\frac{e^2}{r_{13}} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Parmi les quatre membres de U, le plus grand est U_4, qui donne l'interaction entre les deux charges, et parmi les trois autres le plus grand est U_3, d'après l'hypothèse (1). Soient G, le centre de gravité du système A_1A_2; α, l'angle A_3GA_1; $d_1 = GA_1$ et $d_2 = GA_2$. Du triangle A_1GA_3, on a

$$r_{13}^2 = d_1^2 + r^2 - 2 d_1 r \cos\alpha, \tag{4}$$

d'où l'on calcule

$$\frac{1}{r_{13}} = \frac{1}{r} + \frac{d_1}{r^2}\cos\alpha + \frac{1}{2}\frac{d_1^2}{r^3}(3\cos^2\alpha - 1) + \ldots. \tag{5}$$

Dans ce développement, nous ne garderons que les termes du premier degré par rapport à $\frac{d_1}{r}$. On trouvera de même, avec le même degré d'approximation,

$$\frac{1}{r_{23}} = \frac{1}{r} - \frac{d_2}{r^2}\cos\alpha. \tag{5'}$$

En posant

$$m_{12} = m_1 + m_2, \qquad r_{12} = d_1 + d_2,$$

on trouve d'après (2), (5) et 5'),

$$U = -\frac{m_1 m_2}{r_{12}} - \frac{e^2 + m_3 m_{12}}{r} - e^2 \frac{m_2}{m_{12}}\frac{r_{12}}{r^2}\cos\alpha. \tag{6}$$

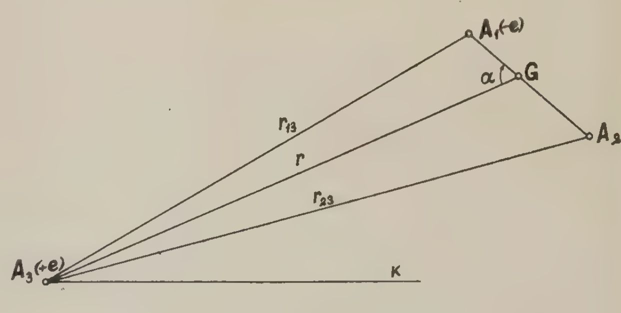


Fig. 1.

Le dernier terme $\mathcal{J}$ de (6)

$$\mathcal{J} = e^2 \frac{m_2}{m_{12}}\frac{r_{12}}{r^2}\cos\alpha \tag{7}$$

est petit par rapport aux autres d'après (1), et sera traité comme terme perturbateur.

A l'aide de l'énergie potentielle U (6), on peut écrire facilement les équations de mouvement des corpuscules A_1, A_2, A_3. En vue des applications futures, nous nous servirons de la méthode de Jacobi

pour étudier le mouvement du système. L'équation aux dérivées partielles de Hamilton-Jacobi en coordonnées rectangulaires est

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{1}{2m_i}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y_i}\right)^2\right] + U = -\frac{\partial V}{\partial t}. \quad (8)$$

Rapportons le mouvement du corpuscule A_2 à un système de coordonnées rectangulaires d'origine A_1 et G à un système rectangulaire d'origine A_3 et d'axes parallèles aux précédents. Si l'on néglige en première approximation le terme $\mathcal{J}$, l'équation de Jacobi se décompose en deux autres : la première donne le mouvement relatif du système A_1A_2, et la seconde celui du système GA_3. On aura donc deux problèmes des deux corps. La deuxième équation sera

$$\frac{1}{2\mu_3}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial u_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial u_2}\right)^2\right] - \frac{\mu}{r} = -Et, \quad (9)$$

$$\mu = e^2 + m_3 m_{12}, \qquad \frac{1}{\mu_3} = \frac{1}{m_{12}} + \frac{1}{m_3},$$

u_1 et u_2 étant les coordonnées relatives de G par rapport à A_3, et E l'énergie totale du système GA_3. L'énergie totale du système A_1, A_2, A_3 peut être exprimée comme une fonction $\mathcal{H}$ de u_1, u, p_{u_1}, p_{u_2}, v_1, v_2, p_{v_1}, p_{v_2} (v_1, v_2 étant les coordonnées relatives de G par rapport à A_3)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(u_1, u_2, p_{u_1}, p_{u_2}) + \mathcal{H}_2(v_1, v_2, p_{v_1}, p_{v_2}) + \mathcal{H}_3(u_1, u_2, v_1, v_2, p_{u_1}, p_{u_2}, p_{v_1}, p_{v_2}). \quad (10)$$

Si nous trouvons l'intégrale S de l'équation (9) en fonction de u_1, u_2 et de deux constantes arbitraires α_1, α_2, le mouvement relatif de G sera donné par les équations

$$\frac{\partial S}{\partial u_i} = p_{u_i}, \qquad \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = a_i \qquad (i = 1, 2), \quad (11)$$

a_1 et a_2 étant deux nouvelles constantes. Les u_i, p_{u_i}, α_i, a_i vérifient les équations canoniques du mouvement

$$\dot{u}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{u_i}}, \qquad \dot{p}_{u_i} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_i} \qquad (i = 1, 2), \quad (12)$$

$$\dot{\alpha}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}, \qquad a_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \alpha_i} \qquad (i = 1, 2). \quad (13)$$

On aura aussi huit équations semblables aux précédentes pour les variables v_1, v_2, ... se rapportant au système A_1, A_2.

En négligeant en première approximation le terme perturbateur $\mathcal{J}$ (7), c'est-à-dire le terme $\mathcal{H}_3$ en (10), on aura la séparation des variables, et il faut remplacer $\mathcal{H}$ par $\mathcal{H}_1$ en (12) et (13). On en tire que trois des grandeurs α_i, a_i sont des constantes, et l'une d'elles est fonction linéaire du temps. Si l'on remplace dans $\mathcal{H}_3$ (10) les valeurs de u_i, p_{u_i}, v_i, p_{v_i}, en fonction de α_i, a_i, β_i, b_i, t, on peut trouver à l'aide de (13) les variations du premier ordre des α_i, a_i. En remplaçant dans $\mathcal{H}$ (10) les valeurs trouvées des constantes, les équations (13) donneront les variations du deuxième ordre des constantes, et ainsi de suite. Nous ne chercherons que les variations du premier ordre, comme nous avons fait dans une Note aux *Comptes rendus* (1).

En Mécanique céleste, on emploie souvent des constantes canoniques, qui s'expriment comme des fonctions connues des constantes que nous avons introduites (2). Nous nous servirons de ces formules pour le cas très simple de mouvement circulaire de G autour de A_3, et de A_1 autour de A_2, de périodes respectives τ et τ_1. Dans ce cas, l'excentricité des orbites $\varsigma = 0$, et le grand demi-axe de l'ellipse devient égal au rayon de la circonférence. D'après (2) page 115, la formule qui correspond à (13), pour le rayon a, est

$$\frac{d}{dt}\sqrt{m_3 m_{12}}\sqrt{a} = \frac{\partial \mathcal{H}_3}{\partial w}, \qquad w = \frac{2\pi}{\tau}(t - t_0). \quad (14)$$

On tire d'ici la variation de a

$$\delta\sqrt{m_3 m_{12}}\sqrt{a} = \int^t \frac{\partial \mathcal{H}_3}{\partial w}\,dt, \quad (15)$$

$\mathcal{H}_3$ est égale ici à $\mathcal{J}$ (7), la seule variable étant α. Choisissons pour direction fixe celle d'une droite k dans le plan du mouvement, passant par A_3. Soient θ_0 l'angle formé par k et A_3G, et ω_0 l'angle de k et de A_1A_2. On a d'abord pour les mouvements circulaires

$$\theta_0 = w = \frac{2\pi}{\tau}(t - t_0), \qquad \omega_0 = \frac{2\pi}{\tau_1}(t - t_1).$$

Par conséquent,

$$\alpha = \theta_0 + \omega_0 = 2\pi\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_1}\right)t + C^{te} \quad (16)$$

et le deuxième membre de (15) devient, après une intégration élémentaire

$$C^{te}\cos 2\pi\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_1}\right)t + C^{te}. \quad (17)$$

Il est clair que si l'on a

$$\tau = n\tau_1 \qquad (n \text{ entier}), \quad (18)$$

a reprendra sa valeur après une période τ. L'orbite, pour laquelle est réalisée la condition (18), sera une *orbite stable* aux grandeurs près du deuxième ordre, par rapport à r_{12}/r. Nous préciserons davantage la condition (18). Puisque les mouvements sont supposés circulaires, on peut écrire

$$\tau_1 = \frac{2\pi r_{12}}{v_1} = \frac{2\pi r_{12} m_{12} v_1}{m_{12} v_1^2} = \frac{\pi p_1}{T_1}, \quad (19)$$

où les constantes v_1, p_1, T_1 se rapportent au mouvement relatif du système A_1A_2, et indiquent : v_1, la vitesse linéaire; p_1, le moment par rapport à A_2 de la quan-

(1) *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, n° **21**, p. 977.
(2) Ph. Franck, *Handb. Phys. Techn. Mechanik*, 1930, **2**, p. 99-132.

tité de mouvement de A_1, doué de la masse m_{12}, et T_1, la somme de l'énergie cinétique de A_1 et de A_2. D'une façon analogue, $\tau = \frac{\pi p}{T}$. La relation (18) sera satisfaite si l'on a à la fois

$$p = np_1, \quad T = \frac{1}{l} T_1 \quad (n, l = 1, 2, \ldots). \quad (20)$$

D'après les calculs que l'on fait pour l'atome de Bohr, la première des conditions (20) entraîne la formule pour l'énergie totale $E = - T$ du système

$$E = \frac{C^{te}}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}. \quad (21)$$

Cette formule est compatible avec (20) si $l = n^2$. On aura ainsi d'après (18) $\tau = n^3 \tau_1$.

Nous avons trouvé les valeurs (20) de p et de E en partant de la formule (15), qui donne la variation du grand demi-axe quand l'ellipse se réduit à un cercle. Nous trouverons des formules plus générales, valables pour le mouvement elliptique et hyperbolique, en partant des formules (13). L'intégrale complète S de l'équation (9) en coordonnées polaires est

$$S = p\theta + \int^r \sqrt{2\left(\frac{\mu}{r} + E\right) - \frac{p^2}{r^2}}\, dr - Et + C^{te}. \quad (22)$$

Les constantes a_1 et a_2 canoniquement conjuguées à α_1 et α_2 (dans notre cas $\alpha_1 = p$, $\alpha_2 = E$) seront données, d'après (13), par

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial p} &= \theta - p \int^r \frac{dr}{r^2 \sqrt{2\left(\frac{\mu}{r} + E\right) - \frac{p^2}{r^2}}} = a_1 \\ \frac{\partial S}{\partial E} &= \int^r \frac{dr}{\sqrt{2\left(\frac{\mu}{r} + E\right) - \frac{p^2}{r^2}}} = t - t_0 \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

On peut calculer d'ici r et θ en fonction du temps et des quatre constantes, et l'on peut porter les valeurs trouvées dans le terme perturbateur $\mathcal{J}$ (7). En remplaçant $\mathcal{H}_3$ par $\mathcal{J}$ dans les équations canoniques (13), on calculera la variation des constantes du premier ordre. Il est clair que $\mathcal{J}$ sera une fonction périodique du temps, puisqu'il contient d'un côté le facteur $\frac{\cos 2\pi t}{\tau_1}$, et d'un autre côté r et θ sont aussi des fonctions périodiques de t de période τ. Les orbites correspondantes seront stables, et les constantes auront des valeurs déterminées. Dans le cas des orbites circulaires, on retrouvera les relations (20) et (21).

Nous n'avons considéré jusqu'à maintenant que les variations des éléments qui définissent le mouvement de G autour de A_3. Naturellement, le mouvement du système A_1, A_2 est aussi perturbé, mais puisque la période τ de rotation de G autour de A_3 est plus longue que la période τ_1 de rotation de A_1 autour de A_2, les variations des constantes se rapportant au système A_1A_2, qui sont aussi des fonctions périodiques du temps, sont plus petites que les variations correspondantes des constantes du système GA_3, et nous pouvons les négliger.

Nous avons fait les raisonnements précédents sur des orbites fermées (des ellipses), qui donnent la circonférence comme cas particulier. Si nous prenons pour orbite initiale une courbe ouverte (une hyperbole), nous trouverons un autre effet intéressant — des « hyperboles stables ». Ce cas se présentera pour des valeurs de l'énergie du système G, A_3, pour lesquelles le mouvement non perturbé de G [en omettant le terme $\mathcal{J}$ (7)] est hyperbolique. Le mouvement perturbé peut être étudié en prenant encore comme terme perturbateur l'expression $\cos\frac{\alpha t}{r^2}$, où l'on a omis, pour simplifier, le facteur constant $\frac{e^2 r_{12} m_2}{m_{12}}$. On sait, d'après la théorie du mouvement hyperbolique que r est une fonction du temps qui donne un mouvement uniforme pour de grandes valeurs du temps. Les variations des constantes seront calculées toujours d'après les formules (13), et seront données par des intégrales comme la suivante

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos \alpha t}{f(t)}\, dt, \quad (24)$$

où $f(t) = r^2$ tend vers l'infini pour $t = -\infty$ et $t = +\infty$ comme une fonction quadratique du temps. Elle a une valeur minimum pour une valeur de $t = t_0$, correspondant au passage de G par le périhélie. Il est facile aussi de voir que l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{f(t)}$ a une valeur finie. Alors la variation que nous calculons est nulle seulement pour certaines orbites, qui correspondent à des valeurs déterminées des constantes, définissant l'orbite. Nous pouvons trouver une première approximation de ces valeurs des constantes de la façon suivante. La fonction $\frac{1}{f(t)}$ sera représentée graphiquement par une courbe en forme de cloche, qui atteint son maximum pour $t = t_0$. Nous pouvons représenter approximativement cette fonction par d'autres fonctions plus simples. La plus simple parmi elles aura comme représentation graphique un rectangle de hauteur finie b et de base $t_2 - t_1$, avec $t_0 - t_1 = t_2 - t_0$. Avec cette fonction $\frac{1}{f(t)}$, l'intégrale (24) deviendra

$$b \int_{t_1}^{t_2} \cos \alpha t\, dt,$$

et elle s'annulera pour une suite de valeurs de α données par la relation

$$\alpha(t_2 - t_1) = n\pi \quad (n = 1, 2, \ldots).$$

Les variations des constantes provoqueront des déformations des orbites. Ces déformations seront

telles que les orbites, disposées des deux côtés d'une trajectoire (pour laquelle la variation des constantes s'annule), dans son voisinage se rapprocheront d'elle, et l'on aura une accumulation des trajectoires autour des orbites stables. Ce résultat donnera l'effet physique suivant : considérons le mouvement de corpuscules ressemblant au système A_1A_2, qui forment un faisceau homogène quand ils sont à grandes distances de A_3. Admettons que leur énergie soit telle que ces corpuscules décrivent des orbites hyperboliques en première approximation, quand ils entrent dans le champ d'action de A_3. En s'éloignant de A_3, ils se mouveront de telle façon qu'ils seront plus accumulés aux voisinages de certaines trajectoires — les orbites stables. Si nous coupons par une droite ces hyperboles, les points d'intersection, qui sont les points d'intensité maximum des corpuscules, seront équidistants en première approximation. Cela est facile à démontrer pour le cas où la fonction $\frac{1}{f(t)}$ est représentée par un rectangle.

On peut déjà apercevoir ici une certaine analogie avec le phénomène de diffraction de mouvement ondulatoire par une arête. Ces résultats suggèrent l'idée de chercher la description des phénomènes considérés d'une autre manière, plus directe, où apparaîtra plus clairement l'analogie de ces phénomènes avec ceux qui accompagnent les mouvements vibratoires. On pourrait ainsi englober le cas des orbites stationnaires circulaires dont l'explication ondulatoire est donnée par l'hypothèse fondamentale de de Broglie des ondes matérielles. Pour y arriver, nous chercherons à exprimer la condition de stabilité du mouvement à l'aide de l'intégrale S de l'équation de Jacobi, au lieu de l'exprimer par la variation des constantes.

On peut faire ici une remarque. Nous avons attribué aux corpuscules A_1 et A_3 des charges $+e$ et $-e$. Si l'on avait considéré les corpuscules sans charge électrique, on aurait trouvé également, en suivant les méthodes de calcul employées, des orbites stables, mais qui ne correspondent pas exactement aux orbites de l'atome de Bohr. La raison en est la suivante : dans l'expression de l'énergie potentielle U (2), $U_4 = 0$. D'après (5) et (5′), on aura

$$U_1 + U_2 = -\frac{m_3 m_{12}}{r} - \frac{m_3}{r^2}\cos\alpha(m_1 d_1 - m_2 d_2).$$

L'expression dans la parenthèse est nulle, puisque G est le centre de gravité du système A_1, A_2. Il faut donc garder dans le développement en série (5) et (5′), les termes d'ordre supérieur. On trouve sans peine, en gardant les termes proportionnels à $\frac{1}{r^3}$, que le terme perturbateur $\mathcal{J}'$ est

$$\mathcal{J}' = m_3\frac{3\cos 2\alpha + 1}{2r^3}(m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2).$$

Puisque $\mathcal{J}'$ contient le facteur $\cos 2\alpha$, la condition de stabilité correspondant à (18) sera $2\tau = n\tau_1$. On n'aura donc pas les conditions (20). Au cas de mouvement hyperbolique, on trouve également des hyperboles stables.

Nous allons reprendre le problème du mouvement du système de corpuscules A_1, A_2, A_3 par l'équation de Jacobi (9). Son intégrale en coordonnées polaires et la fonction S (22). Si nous prenons en considération le terme $\mathcal{J}$ (7) dans U, les constantes p et E subiront des changements, et la fonction S en sera modifiée. Nous étudierons les variations que subira S quand on se déplace suivant une trajectoire. Puisque ce sera un cercle ($r = \text{const}$) pour notre problème, nous omettrons la fonction $f(r)$ dans S, et nous nous occuperons de la fonction

$$S = p\theta - Et. \qquad (22')$$

On peut se rendre compte des variations de S (22′) de la manière suivante : considérons une suite des valeurs du temps t_0, t_1, t_2, …, t_p, avec $t_p - t_0 = \tau$. Pendant l'intervalle $\tau_i = p_i - p_{i-1}$, on peut considérer p et E comme constantes p_i et E_i, qui changent de δp_i et de δE_i au bout de l'intervalle τ_i, et prennent les valeurs p_{i+1}, E_{i+1}. A ces valeurs p_i, E_i correspondra une fonction S, que nous indiquerons par S_i. On aura ainsi une suite de fonctions S_0, S_1, S_2, …, S_p. Nous chercherons comment varient les fonctions S_i par rapport à l'une d'elles, par exemple $S_0 = S$.

Dans un système de coordonnées rectangulaires d'axes θ et t la fonction S sera représentée par une surface (un plan), et la suite S par un système de surfaces voisines. On aura les variations de S en retranchant les valeurs de S_i de celles de S_0. Graphiquement, on peut porter ces variations sur la normale de S_0. Puisque p et E sont des fonctions périodiques du temps, comme nous l'avons vu, *les variations de S seront également des fonctions périodiques du temps.* Pour certaines valeurs de p et de E, les variations de S deviendront périodiques de période τ (la période de rotation de G autour de A_3). Donc, après un temps $t = \tau$, nous retrouverons les valeurs initiales des variations de S, pour une valeur arbitraire de θ. Pour les valeurs $p = np_1$, $E = \frac{E_1}{n^2}$ (20), les variations de S s'annulent, comme nous l'avons vu. Une fonction F qui dépend de p et de E de la façon décrite et donne, par conséquent, les variations de S, est la suivante

$$\mathcal{F} = \mathcal{L}(p, E)\,\varphi(p\theta - Et), \qquad (25)$$

où $\mathcal{L}(p, E)$ est une fonction qui ne change de signe pour aucune valeur de p et de E, et φ est une fonction périodique de l'argument dans la parenthèse. La fonction F la plus simple est la suivante

$$f = a\sin\frac{p\theta - Et}{p_1}, \qquad (26)$$

où a et p_1 sont des constantes, p_1 étant introduite à cause des dimensions.

Nous pouvons aussi voir que la fonction f (26) satisfait aux conditions voulues de p et de E par les raisonnements suivants. Donnons à p et à E les valeurs (20) en faisant varier seulement le temps. Après une période τ les variations de p et de E seront nulles. Il s'ensuit que la variation de S est également nulle, comme cela est exprimée par la fonction f (26). D'un autre côté on aura, d'après (20), pour $n = 1$, $S = p_1 \theta - E_1 t$. Si nous donnons maintenant à p et à E les valeurs possibles pour les orbites stables $p = np_1$, $E = \frac{E_1}{n^2}$, on aura après une période $\tau = n^3 \tau_1$

$$S = np_1 \theta - \frac{E_1}{n^2} n^3 \tau_1 = n(p_1 \theta - E_1 \tau_1) = nS_0. \quad (27)$$

Les variations de S s'annulant pour des valeurs de S de la forme nS_0 (n entier), cela montre que ces variations sont des fonctions périodiques des valeurs de S, c'est-à-dire elles seront représentées par la formule (26).

Puisque, pour le mouvement circulaire, on a $p = mvr$, on peut écrire

$$\frac{S}{p_1} = \frac{mvr - Et}{p_1} = \frac{l}{\lambda} - \nu t, \quad (28)$$

où l'on a posé

$$\lambda = \frac{p_1}{mv}, \qquad \nu = \frac{E}{p_1}, \quad (29)$$

$l = r\theta$ étant la longueur de l'arc de cercle décrit par le corpuscule. La fonction f (30) deviendra

$$f = a \sin\left(\frac{l}{\lambda} - \nu t\right). \quad (26')$$

Nous avons fait les raisonnements précédents en étudiant les variations des grandeurs p et E. Si nous considérons p et E comme constantes, et les grandeurs θ et t, qui leur sont canoniquement conjuguées, comme variables, la fonction f (26′) représentera une onde de longueur d'onde λ et de fréquence ν (29). Cette longueur λ est la même, à une constante multiplicative près, que la longueur d'onde de de Broglie. La deuxième relation (29) ne diffère de la condition quantique de l'énergie $E = h\nu$ que du même facteur. On aura l'identité des formules si $p_1 = h$ (h, constante de Planck).

La fonction f peut être retrouvée en considérant d'une autre façon les variations de S. On sait que l'intégrale

$$\int_{t_1}^{t_2} S \, dt = \int_{t_1}^{t_2} (p\theta - E_1 t) \, dt, \quad (30)$$

calculée le long d'une trajectoire entre deux points M_1 (t_1) et M_2 (t_2), est stationnaire, c'est-à-dire que sa variation est nulle si l'on fait varier la trajectoire entre ces deux points. Si le point initial et final et le moment t_1 et t_2 varient des grandeurs très petites δM_1, δM_2, δt_1, δt_2, la variation de l'intégrale sera donnée, d'après le principe de l'action variée, par

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} S \, dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta S \, dt + \Delta S, \quad (31)$$

où

$$\Delta S = \Delta S_2 - \Delta S_1 = |\, p\theta - Et \,|_{\delta\theta_1, \delta t_1}^{\delta\theta_2, \delta t_2}. \quad (32)$$

Dans l'intégrale du second membre de (31), les moments t_1 et t_2 et les points M_1 et M_2 sont invariables, et ΔS donne la variation de l'intégrale, due uniquement aux variations de M_1, M_2, t_1, t_2.

Nous avons trouvé en première approximation des orbites circulaires pour le problème mécanique étudié. Calculons la variation $\delta \int S dt$ entre deux moments t_1 et t_2 ($t_2 = t_1 + \tau$), c'est-à-dire que les points correspondants M_1 et M_2 coïncident. On a évidemment $\delta \int_{t_1}^{t_2} S dt = 0$. Mais en prenant en considération le terme perturbateur, l'orbite ne sera plus fermée, parce que t_1, t_2, M_1, M_2 varieront un peu. On pourra, par conséquent, calculer la variation de l'intégrale comme si elle était due à deux causes : 1° en faisant varier la trajectoire, et en considérant t_1, t_2, M_1, M_2 comme constants; 2° en faisant varier les extrémités de la trajectoire. On peut donc appliquer la formule (31). Le premier membre de la partie droite de l'égalité (31) est nulle à cause du principe de Hamilton. Dans le second membre ΔS, la variation est due uniquement aux variations $\delta\theta$ et δt de θ et de t, causées de leur côté par les variations de p et de E, comme nous l'avons vu plus haut. Si les valeurs de p et de E sont telles que δp et δE soient nulles, $\delta\theta$ et δt, qui en résultent pour les extrémités de la trajectoire, sont également nulles. Par conséquent $\Delta S = 0$ et, d'après (31), $\delta \int_{t_1}^{t_2} S \, dt = 0$. Cette dernière égalité aura lieu aussi si $\delta\theta$ et δt ont les mêmes valeurs après une période τ. Donc *la condition* $\delta \int_{t_1}^{t_2} S \, dt = 0$ *caractérise les orbites stables.*

On peut donner une nouvelle forme et une interprétation à la condition $\delta \int_{t_1}^{t_2} S \, dt = 0$ quand on fait varier les extrémités de la trajectoire. D'après (32), on trouve l'expression de ΔS en remplaçant en S θ et t pris au point θ_1, t_1, par leurs variations $\delta\theta$ et δt et en retranchant l'expression ΔS_1 ainsi trouvée de ΔS_2, c'est-à-dire l'expression S, dans laquelle on remplace θ et t au point θ_2, t_2 ($\theta_2 = \theta_1 + 2\pi$, $t_2 = t_1 + \tau$) par leurs variations $\delta\theta_2$, δt_2. Si les expressions ΔS_1 et ΔS_2 sont égales, leur différence $\Delta S = 0$. Mais la fonction f (26) possède exactement la propriété que ces valeurs f_1 et f_2 aux points θ_1, t_1 et θ_2, t_2 ($\theta_2 = \theta_1 + 2\pi$, $t_2 = t_1 + \tau$) sont égales. f_1 et f_2 correspondent

à ΔS_1 et ΔS_2. On aura donc $\Delta S = 0$ quand $f_1 = f_2$, c'est-à-dire que la fonction f (26) est censée représenter les variations de S. On voit que l'interprétation trouvée ici est compatible avec le résultat trouvé plus haut, d'après lequel *l'expression* (26), *considérée en Mécanique ondulatoire comme une onde attachée au corpuscule, n'est ici qu'une expression mathématique, qui donne les variations de S, provoquées par un terme perturbateur.*

Nous sommes donc arrivé à la conclusion que les orbites stables trouvées, correspondant aux orbites de Bohr, avaient pour cause un terme perturbateur. Ce terme était introduit en considérant l'un des corps du problème de Képler comme composé de deux corpuscules. L'essentiel, pourtant, pour l'apparition des orbites stables, n'est pas l'hypothèse que l'un des corps possède deux ou plusieurs composants, mais le terme perturbateur. Admettons qu'il soit donné par une expression $\mathcal{J}_1$ au lieu de $\mathcal{J}$ (7)

$$\mathcal{J}_1 = \varphi(r) \sin \nu t, \qquad (7')$$

où $\varphi(r)$ est une fonction de r qui tend vers zéro plus vite que $\frac{1}{r^2}$ quand r augmente indéfiniment. A l'aide de ce terme perturbateur, périodique par rapport au temps, on aurait trouvé des orbites stationnaires, comme nous avons fait à l'aide du terme $\mathcal{J}$ (7). On voit, par conséquent, que l'hypothèse de postuler certaines orbites stables est équivalente, à une approximation donnée, à l'hypothèse d'existence d'un terme perturbateur convenable. Ce résultat suggère une hypothèse sur la structure de l'électron. En effet, si l'électron a une structure qui est analogue à celle du modèle mécanique que nous avons étudié, nous devons admettre que la loi de l'interaction entre deux corpuscules élémentaires électrisés est donnée par la loi de Coulomb seulement en première approximation. Nous admettrons que ce potentiel est représenté par une série dont le premier membre est $\frac{-e^2}{r}$, et les termes suivants, plus petits, sont périodiques par rapport au temps. Si nous ne retenons parmi ces membres que celui qui prédomine par sa valeur, et lequel nous supposerons de la forme $\mathcal{J}$ (7), nous aurons en première approximation, comme nous l'avons vu, le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr. Si nous posons la constante p_1 égale à la constante h de Planck, nous aurons l'atome même de Bohr. Nous n'étudierons pas ici si l'hypothèse $p_1 = h$ ne soulève pas d'objections de nature mécanique, ni la possibilité d'introduire le spin et le moment magnétique de l'électron par le modèle mécanique.

Si nous considérons le deuxième corps de notre problème comme possédant plusieurs composants, nous aurons encore un terme perturbateur, qui peut être traité de la façon déjà employée. Nous pouvons transporter cette hypothèse sur le noyau de l'atome d'hydrogène, en considérant le proton comme un corpuscule composé. Mais puisque sa masse est environ 1840 fois celle de l'électron, il est probable que le terme perturbateur $\mathcal{J}_2$ qui correspond au proton aurait une période assez grande par rapport à celle du terme $\mathcal{J}$ correspondant à l'électron. L'effet du terme $\mathcal{J}_2$ sur le mouvement du système sera donc beaucoup plus petit que l'effet du terme $\mathcal{J}$.

Il est clair que les résultats trouvés peuvent être immédiatement généralisés pour un problème plan des n corps, en considérant ces corps comme composés de leur côté. Les orbites stables que l'on trouvera correspondront aux orbites stables d'un atome de Bohr à plusieurs électrons.

Nous avons introduit et employé la fonction sinusoïdale f (26) comme une méthode mathématique pour exprimer la condition de stabilité des orbites quand existe un terme perturbateur. On peut donc se demander quelle est l'équation à laquelle doit satisfaire la fonction, donnant les variations de S, si l'on cherche ces variations avec une approximation plus grande, c'est-à-dire quand on s'éloigne du cas où l'approximation de l'optique géométrique est valable. Ici, cependant, nous laisserons de côté cette question.

Manuscrit reçu le 29 avril 1940.

LE POUVOIR ROTATOIRE DANS LES DÉRIVÉS ORGANIQUES DU DEUTÉRIUM

Par Pierre FRÉON,
Docteur ès Sciences.

Sommaire. — De nombreux auteurs ont essayé de préparer des dérivés organiques du deutérium du type $R_1—C(D)(H)—R_2$, en vue d'essayer d'isoler des composés optiquement actifs. Les résultats ont toujours été négatifs. Nous avons montré que ce fait s'explique très bien dans le cadre de la théorie de Werner Kuhn sur le pouvoir rotatoire.

I. **Introduction.** — Depuis la découverte du deutérium [1], un grand nombre d'auteurs ont préparé des dérivés organiques de cet élément; dérivés analogues à des corps organiques connus, mais dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par autant d'atomes de deutérium.

Les propriétés physiques et chimiques de ces corps sont très voisines de celles des composés correspondants légers. Ainsi, par exemple, tandis que le benzène ordinaire fond à 5°,5, le benzène-d_6, C_6D_6 fond à 6°,8. On doit donc s'attendre à ce que le remplacement de H par D dans un corps actif ne modifie pas beaucoup le pouvoir rotatoire. C'est en effet ce qu'ont trouvé les auteurs qui ont effectué des mesures de ce genre [2 à 20]. Cependant, un cas semble particulièrement intéressant, c'est celui d'une molécule dont l'asymétrie est due à la seule différence entre H et D :

$$R_1—C(D)(H)—R_2, \quad \text{par exemple.}$$

Une molécule de ce type possède-t-elle le pouvoir rotatoire ? Autrement dit, la différence entre deux isotopes suffit-elle à créer une asymétrie optique ? C'est la première fois, grâce au deutérium, qu'on pouvait aborder ce problème, car on n'avait encore jamais obtenu de composés réunissant deux isotopes dans une même molécule. Tous les auteurs qui ont étudié cette question, sont arrivés à la conclusion que de telles molécules sont inactives, au moins à la précision des méthodes actuelles [4, 5, 6, 7, 9, 12, 13, 15, 19].

Il semble donc que l'hydrogène et le deutérium puissent être considérés comme équivalents au point de vue du pouvoir rotatoire. Nous allons montrer que ces résultats peuvent très bien s'expliquer dans le cadre des théories récentes de Werner Kuhn sur le pouvoir rotatoire [24 à 36].

II. **Pouvoir rotatoire.** — Dès 1825, Fresnel a considéré le pouvoir rotatoire comme dû à une biréfringence circulaire [21]. La lumière polarisée linéaire est transmise par un corps actif sous forme de deux lumières polarisées circulaires inverses. Celles-ci, rencontrant des indices N_g et N_d différents, se propagent avec des vitesses différentes :

$$V_g = \frac{C}{N_g} \quad \text{et} \quad V_d = \frac{C}{N_d}.$$

Elles se trouveront donc décalées, et en se composant à la sortie de la substance redonneront une lumière linéaire, mais dont le plan de polarisation aura tourné d'un certain angle par rapport à celui de la lumière incidente.

Le pouvoir rotatoire d'un corps varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée. On a donné des formules empiriques $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2}, \ldots$ pour représenter cette variation, mais ces formules ne sont valables que dans de petites portions du spectre, et, en tout cas, *loin des bandes d'absorption*. Dès que le corps étudié présente une bande d'absorption, deux phénomènes apparaissent :

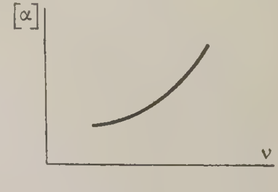


Fig. 1.

A. *Anomalie rotatoire* (*effet Cotton*) [22, 23]. — Ce phénomène se présente comme si, à la courbe régulière de dispersion rotatoire, venait s'ajouter une contribution rotatoire supplémentaire. Deux cas de figure sont possibles.

B. *Dichroïsme circulaire* [22, 23]. — Dans une bande d'absorption, une substance active absorbe

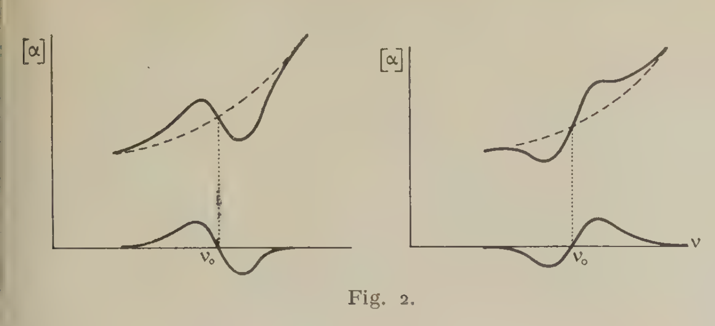


Fig. 2.

différemment la lumière polarisée gauche ou droite. Si ε est le coefficient d'extinction :

$$\varepsilon_g \neq \varepsilon_d.$$

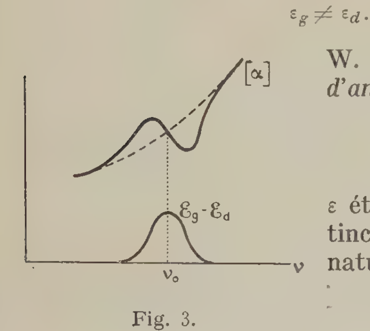


Fig. 3.

W. Kuhn appelle *facteur d'anisotropie* le rapport :

$$\frac{\varepsilon_g - \varepsilon_d}{\varepsilon},$$

ε étant le coefficient d'extinction pour la lumière naturelle :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_g + \varepsilon_d}{2}.$$

On voit donc qu'une bande d'absorption détermine toujours dans une substance active :

1° une anomalie rotatoire;
2° le dichroïsme circulaire;

phénomènes liés entre eux, de sorte que l'anomalie rotatoire sera d'autant plus grande que le facteur d'anisotropie sera plus grand. On ne pourra donc pas établir de relation entre le pouvoir rotatoire d'un corps et sa constitution chimique, sans tenir compte de l'absorption. C'est ce qu'a fait Werner Kuhn.

III. **Théorie de W. Kuhn** [24 à 36]. — Dans les cristaux qui présentent le pouvoir rotatoire, et perdent cette propriété par fusion ou dissolution, on admet que le phénomène est dû à une orientation des molécules entre elles, d'où il résulte des directions de vibrations privilégiées pour la lumière. Dans les corps actifs qui nous intéressent, corps qui conservent le pouvoir rotatoire quel que soit leur état physique (solide, liquide ou gazeux), il faut que ce soit une propriété de la molécule elle-même. Werner Kuhn admet qu'il existe alors, dans la molécule, plusieurs directions de vibrations privilégiées. Il suppose d'abord pour simplifier les calculs avoir, dans une molécule, deux directions privilégiées orthogonales. Soient deux masses chargées m_1, e_1 et m_2, e_2, à une distance d, oscillant, l'une suivant Oy et l'autre parallèlement à Ox, rattachées à leur point d'équilibre par des forces élastiques, et couplées entre elles, de façon que le mouvement de l'une entraîne celui de l'autre. (Remarquons qu'une telle figure n'est pas superposable à son image dans un miroir.) W. Kuhn a montré que ce système présente deux vibrations de fréquences γ_1 et γ_2, calculables en fonction des constantes. Deux lumières polarisées circulaires inverses rencontrent sur ce système des indices différents N_g et N_d, que Kuhn a calculés. Il a pu ainsi en déduire le pouvoir rotatoire correspondant. En calculant l'absorption du même système pour les lumières inverses, W. Kuhn a pu déterminer ε_g, ε_d et le facteur d'anisotropie :

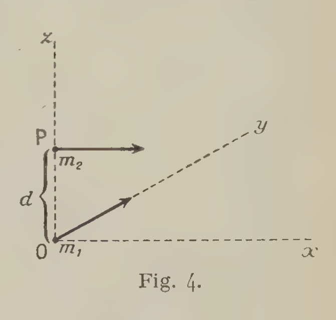


Fig. 4.

$$\frac{\varepsilon_g - \varepsilon_d}{\varepsilon}.$$

IV. **Applications de la théorie de W. Kuhn.** — Werner Kuhn a ensuite utilisé les formules ainsi établies pour calculer dans un corps actif la contribution de certains substituants au pouvoir rotatoire.

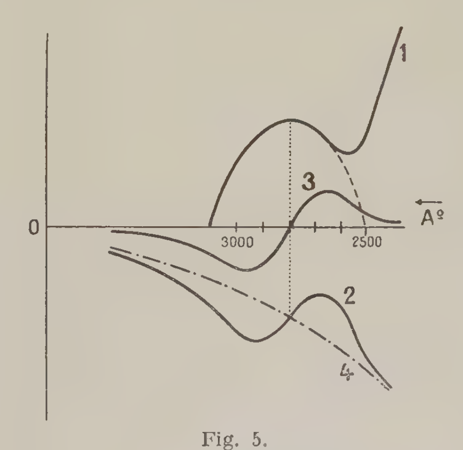


Fig. 5.

Dans le cas de la diméthylamide α-azidopropionique :

$$CH_3—\underset{\displaystyle N_3}{\underset{|}{C}H}—CON(CH_3)_2, \quad \text{par exemple},$$

la courbe 1 représente l'absorption mesurée. Une bande d'absorption vers 2800 Å est due au groupement azido $—N\langle{}^{N}_{N}$, au delà l'absorption augmente à nouveau, branche due au groupement amide : $—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—N=$.

La courbe 2 correspond au pouvoir rotatoire mesuré (anomalie correspondant à la bande d'absorption 2800 Å). La courbe 3 représente la contribution rotatoire de la bande azido (2800 Å), calculée en fonction de l'absorption mesurée. Enfin, la courbe 4 figure la différence des courbes 2 et 3, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire de la molécule, diminué de la contribution du groupement azido. L'anomalie rotatoire provenant de la bande d'absorption 2800 Å a bien disparu. Le pouvoir rotatoire restant est dû à la bande d'absorption suivante : celle du groupement amide, qui doit à son tour donner une anomalie rotatoire plus loin dans l'ultraviolet.

En général, les corps organiques étudiés sont transparents dans le spectre visible, et le pouvoir rotatoire est mesuré pour des longueurs d'onde du spectre visible. Le pouvoir rotatoire d'un corps sera donc conditionné par les bandes d'absorption de l'ultraviolet proche; celles de l'ultraviolet lointain seront moins influentes; celles de l'infrarouge, comme l'a montré Kuhn, étant négligeables (facteur d'anisotropie très petit).

Le pouvoir rotatoire d'un corps sera la somme des pouvoirs rotatoires partiels des bandes d'absorption de chaque substituant; ces bandes d'absorption étant rendues anisotropes par l'action des substituants voisins. En effet dans une molécule :

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2\text{—}C\text{—}R_4, \\ R_3 \end{array}$$

les bandes d'absorption de R_1, par exemple, ne présenteront l'anisotropie que si R_2, R_3 et R_4 sont différents. Si R_2 et R_4 sont intervertis, l'anisotropie des bandes d'absorption de R_1 change de signe, elle s'annule si $R_2 = R_4$ par exemple.

Un substituant quelconque agit donc de deux façons :

A. Par ses bandes d'absorption (rendues anisotropes par action des substituants voisins);

B. Par l'action qu'il exerce à son tour sur les bandes d'absorption des autres substituants.

Par des recherches analogues à celles qu'il a effectuées sur la diméthylamide α-azidopropionique, W. Kuhn a étudié les modifications de la contribution rotatoire d'une bande d'absorption (bande 2800 Å de N_3), quand on change les substituants voisins. Il en a tiré une règle qu'on peut résumer ainsi :

Règle de voisinage. — Quand à un substituant d'un corps actif, on fait subir une faible modification chimique, l'anisotropie des bandes d'absorption du substituant modifié peut changer, mais l'action de voisinage sur les bandes d'absorption des autres substituants reste la même.

V. **Application au deutérium.** — Il faut d'abord savoir quelle différence il y a au point de vue absorption, entre les dérivés organiques de H et de D. L'absorption des dérivés organiques du deutérium a été très peu étudiée dans l'ultraviolet; cependant, les quelques résultats connus montrent que les spectres d'absorption des dérivés lourds sont extrêmement voisins de ceux des dérivés légers; il n'y a qu'un très faible décalage (quelques Å) vers l'ultraviolet pour les dérivés lourds [37, 38]. (Remarquons qu'il en est de même du spectre de D, par rapport à celui de H [1, 39, 40, 41].)

Considérons alors les deux molécules :

$$\begin{array}{ccc} R_1\text{—}CH_2 & \text{et} & R_1\text{—}CHD \\ | & & | \\ R_2 & & R_2 \\ \text{(I)} & & \text{(II)} \end{array}$$

Au point de vue de l'absorption on considère CH_2 comme transparent jusque dans l'ultraviolet lointain; il en sera donc de même de CHD. Le pouvoir rotatoire de (II) sera donc déterminé par les bandes d'absorption de R_1 et de R_2 les plus proches du visible, et ces bandes d'absorption acquerront l'anisotropie par action du reste de la molécule.

D'après la « règle de voisinage », l'anisotropie de ces bandes ne doit pas changer quand on fait subir aux substituants voisins une faible modification chimique. Or, pour passer de (I) à (II), il suffit de remplacer H par D (modification chimique à peu près nulle); les bandes d'absorption de R_1 et de R_2 auront donc la même anisotropie dans (I) et (II), comme elle est nulle dans (I) (molécule inactive), elle l'est aussi dans (II), et la molécule R_1—CHD—R_2 doit être inactive.

VI. **Conclusion.** — On voit que la théorie de Werner Kuhn, établie avant la découverte du deutérium, permet de rendre compte des résultats trouvés pour les dérivés de cet élément. Nous avons montré, en effet, qu'une molécule du type R_1—CHD—R_2 ne devait pas présenter le pouvoir rotatoire. On peut cependant admettre qu'une telle molécule puisse posséder un pouvoir rotatoire très faible (impossible à déceler par les méthodes actuelles); d'abord parce que la « règle de voisinage » de W. Kuhn n'est qu'approchée et, de plus, parce que les bandes d'absorption de CHD et de CH_2 peuvent être légèrement décalées les unes par rapport aux autres, et peuvent, en outre, d'après cette même règle de voisinage, présenter des anisotropies différentes. Mais comme ces bandes d'absorption ne se trouvent que dans l'ultraviolet lointain, leur action ne peut qu'être très faible.

Manuscrit reçu le 7 mars 1940.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] H. C. UREY, G. M. MURPHY et F. G. BRICKWEDDE, *J. Chem. Phys.*, 1932, **39**, p. 164.

[2] R. SCHŒNHEIMER et D. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.*, 1935, **111**, p. 183.

[3] CLEMO et MC. QUILLEN, *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 808.

[3 bis] CLEMO et SWAN, *J. Chem. Soc. London*, 1939, **2**, p. 1960.

[4] R. ADAMS, *Chem. Bull.*, 1936, **159**, p. 23.

[5] MARLIN, T. LŒFFLER et R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, p. 1551.

[6] MARLIN, T. LŒFFLER et R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, p. 1555.

[7] J. M. B. COPPOCK et S. M. PARTRIDGE, *Nature*, London, 1936, **137**, p. 907.

[8] ERLENMEYER, SCHENKEL et EPPRECHT, *Nature*, London, 1936, **138**, p. 547.

[9] ERLENMEYER et GÄRTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, p. 145 et 331.

[10] ERLENMEYER et SCHENKEL, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, p. 1169.

[11] ERLENMEYER et SCHENKEL, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, p. 1199.

[12] E. BIILMANN, K. A. JENSEN et E. KNUTH, *Ber.*, 1936, **69**, p. 1031.

[13] E. BIILMANN, K. A. JENSEN et B. BAK, *Ber.*, 1936, **69**, p. 1947.

[14] R. L. BURWELL jr., F. HUMMEL et E. S. WALLIS, *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, p. 332.

[15] ERLENMEYER, FISCHER et BAER, *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, p. 1012.

[16] L. YOUNG et C. W. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 328.

[17] L. YOUNG et C. W. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 1437.

[18] FRANCK, C. MC. GREW et R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 1497.

[19] J. B. M. COPPOCK, J. KENYON et S. M. PARTRIDGE, *J. Chem. Soc.*, London, 1938, p. 1069.

[20] R. ADAMS et D. S. TARBELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, p. 1260.

[21] FRESNEL, *Ann. Chim. Phys.*, 1825, 1re série, **28**, p. 147.

[22] COTTON, *Ann. Chim. Phys.*, 1896, **8**, p. 347.

[23] COTTON, *J. Chim. Phys.*, 1909, **7**, p. 81.

[24] E. DARMOIS, Théorie de W. Kuhn, *Traité de Chimie organique de V. Grignard*, T. II, fasc. I, p. 40 (Masson, éditeur).

[25] K. FREUDENBERG, *Stéréochimie*, 1932, p. 317 à 434 (Franz Deuticke, éditeur).

[26] W. KUHN et K. FEUDENBERG, *Natürliche Drehung, Hand- und Jahrbuch d. Chem. Phys.*, 1932, **8**, p. 111.

[27] W. KUHN, *Z. Phys. Chem.*, 1929, **4 B**, p. 14.

[28] W. KUHN, *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, p. 293.

[29] W. KUHN et E. KNOPF, *Z. Physik. Chem.*, 1930, **7 B**, p. 292.

[30] W. KUHN et E. BRAUN, *Z. Physik. Chem.*, 1930, **8 B**, p. 281 et 445.

[31] W. KUHN, K. FREUDENBERG et I. WOLF, *Ber.*, 1930, **63**, p. 2367.

[32] W. KUHN et H. L. LEHMANN, *Z. Elektrochem.*, 1931, **37**, p. 549.

[33] W. KUHN et GORE, *Z. Physik. Chem.*, 1931, **12 B**, p. 389.

[34] W. KUHN, *Z. Physik. Chem.*, 1933, **20 B**, p. 325.

[35] W. KUHN, *Z. Physik. Chem.*, 1933, **22 B**, p. 406.

[36] W. KUHN, *Z. Physik. Chem.*, 1935, **31 B**, p. 23.

[37] A. MC. KELLAR et C. A. BRADLEY, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, p. 787.

[38] W. C. PRICE et R. W. WOOD, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, p. 439.

[39] H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE et G. M. MURPHY, *Phys. Rev.*, 1932, **39**, p. 864.

[40] H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE et G. M. MURPHY, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 1.

[41] S. S. BALLARD et H. E. WHITE, *Phys. Rev.*, 1933, **43** p. 941.

SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE ENTRE 1 μ ET 2,5 μ DU PROTOXYDE D'AZOTE A L'ÉTAT LIQUIDE

Par MM. B. VODAR et YEOU TA.

Laboratoires de Physique de la Sorbonne (Enseignement et Recherches).

Sommaire. — Le liquide pur à une température voisine de — 85° C a été examiné sous quatre épaisseurs (0,1, 1,0, 10 et 18 cm); on a décelé les harmoniques $2\nu_3$, $3\nu_3$ et $4\nu_3$, ainsi qu'un grand nombre de bandes de combinaison, ce qui confirme la structure N ≡ N = O.

On a calculé x_e et w_e pour la vibration ν_3; on en a déduit l'énergie de dissociation de N^2O, d'où l'on a tiré une valeur (177,5 Kcal/mol) de l'énergie de dissociation de l'azote en accord satisfaisant avec la valeur actuellement admise (169,4 Kcal).

Il résulte d'une comparaison du gaz avec le liquide que ce dernier est probablement « normal ».

Introduction. — On sait que le protoxyde d'azote possède les bandes ν_2 (17,0 μ), ν_1 (7,78 μ) et ν_3 (4,50 μ) qui correspondent aux trois vibrations fondamentales compatibles avec la structure N ≡ N = O [1, 10, 11, 13]. Les premiers harmoniques de chacune de ces bandes ont été observés à 8,6, 3,9 et 2,26 μ, ainsi qu'une série de bandes de combinaison à 5,30, 4,06, 3,57, 2,97, 2,87 et 2,11 μ. Toutefois, aucune étude ne semble avoir été faite dans le proche infrarouge avec des épaisseurs de matière suffisantes pour déceler les harmoniques supérieurs. Dans le présent travail, nous avons comblé cette lacune en utilisant le liquide, jamais étudié, au lieu du gaz, et en opérant avec une dispersion suffisante pour déterminer les fréquences avec une précision allant de ∓ 1 à ∓ 5 cm^{-1}. Nos résultats permettent de calculer le coefficient d'anharmonicité relatif à la vibration ν_3 et d'en déduire la chaleur de dissociation de la molécule N_2O.

Dispositif expérimental. — Le protoxyde d'azote provenant d'une bouteille pour usage médical est solidifié dans un premier piège au moyen d'azote liquide et les gaz non condensables sont éloignés en faisant le vide. Après fusion, le N_2O est lentement distillé dans un autre piège entouré de glace carbonique, où il se condense à l'état liquide sous une pression inférieure à 2 atm. De là, il est directement condensé dans des cuves de pyrex entourées du même réfrigérant.

Ces cuves sont à fenêtres soudées et possèdent des manchons vidés d'air supprimant le givre.

Nous avons utilisé quatre épaisseurs de liquide : 0,1, 1, 10 et 18 cm, afin d'explorer toute la région étudiée dans les meilleures conditions d'observation.

La température du liquide était voisine de — 85° C. [1].

Quelques mesures ont été faites avec le gaz à température ordinaire et à pression normale sous une épaisseur de 70 cm; comme elles ont montré qu'il n'y a pas de déplacement appréciable de bandes dans le passage du liquide au gaz, nous n'avons pas cherché à étudier le liquide en fonction de la température.

[1] La température de la carboglace fraîchement pulvérisée est inférieure au point de sublimation normal.

Nous nous sommes servis d'un spectromètre enregistreur à réseau utilisant une thermopile comme récepteur [17], et dont la fente de sortie occupe environ 15 A dans le spectre.

Résultats. — Ils sont résumés dans le tableau et les diverses courbes de la figure ci-après.

TABLEAU.

Bandes d'absorption de N_2O à l'état liquide entre 2,5 μ et 1 μ.

λ (Å).	Intensité.	ν (cm^{-1}).	Classification des bandes.
24620	*f*	4061	$\nu_3 + \nu_1 + \nu_2$
23095	*f*	4330	
22625	*II*	4420	$2\nu_3$
22440	*f*	4456	
21605	*m*	4628	$\nu_3 + \nu_1 + 2\nu_2$
21125	*II*	4733	$\nu_3 + 2\nu_1$
20410	*f*	4900	
20095	*m*	4976	$2\nu_3 + \nu_2$
19935	*m*	4916	(en résonance
19625	*m*	5095	avec $4\nu_1$?)
18080	*f*	5531	$2\nu_3 + 2\nu_2$
17690	*I*	5653	$2\nu_3 + \nu_1$
17520	*f*	5707	
17370	*f*	5757	
16985	*m*	5887	
16725	*I*	5979	$3\nu_3 - \nu_2$
15950	*f*	6269	$2\nu_3 + \nu_1 + \nu_2$
15740	*ff*	6353	
15210	*I*	6575	$3\nu_3$
15080	*ff*	6631	
14800	*ff*	6757	$2\nu_3 + \nu_1 + 2\nu_2$
14570	*f*	6863	$2\nu_3 + 2\nu_1$
14390	*ff*	6949	
14030?	*ff*	7128	$3\nu_3 + \nu_2$ (?)
13040	*ff*	7668	$3\nu_3 + 2\nu_2$
12830	*m*	7794	$3\nu_3 + \nu_1$
12520	*ff*	7987	
12380	*ff*	8077	$4\nu_3 - \nu_2$
11480	*f*	8708	$4\nu_3$
11160	*f*	8960	$3\nu_3 + 2\nu_1$

Le premier donne la longueur d'onde et son inverse (en cm^{-1}), ainsi que l'intensité des principales bandes; l'intensité a été appréciée très sommairement.

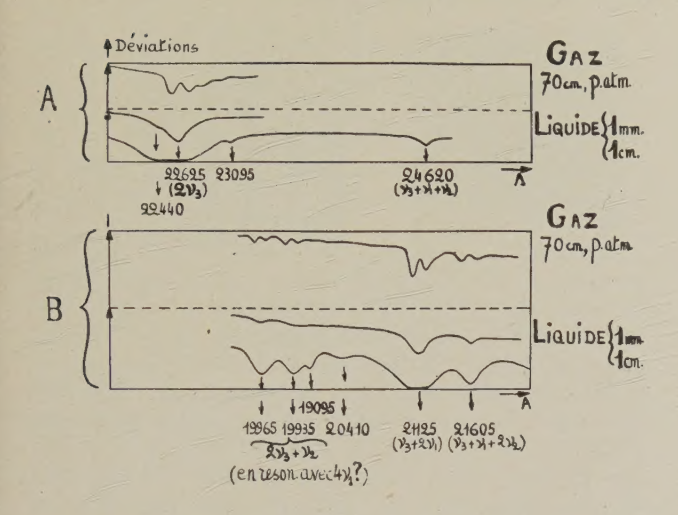


Fig. 1.

Les courbes (reproductions directes) des enregistrements représentent des régions adjacentes du spectre de plus en plus proches du visible depuis A jusqu'à D; la limite gauche du rectangle A ayant même longueur d'onde que la limite droite de B, et ainsi de suite. En ordonnées, nous avons porté les déviations du galvanomètre, et les longueurs d'onde en abscisses. La courbe n'a pas été tracée entre 19 000 et 18 000 Å parce que, dans cette région, les bandes de la vapeur d'eau atmosphérique sont particulièrement gênantes; cependant, nous sommes en mesure d'affirmer que, dans cette région, le protoxyde d'azote n'a pas de bandes du tout, ou seulement des bandes de très faible intensité. De même, nous croyons observer à 14 030 Å une bande très faible de N^2O, mais ne sommes pas sûrs de sa position, parce qu'elle est dans une région d'absorption de la vapeur d'eau. Les croix indiquent les anomalies du réseau.

A notre connaissance, aucune des bandes observées, sauf celles de 21 125 et 22 625 Å, n'avaient été signalées par les auteurs précédents.

Nos observations (*fig.* 1 et 2) permettent de comparer l'absorption du gaz (à la température ordinaire) à celle du liquide à — 85° C, sous des épaisseurs de matière du même ordre de grandeur. Aucune différence n'a pu être décelée entre les fréquences du liquide et les fréquences correspondantes du gaz; dans cette comparaison, on a pris pour le gaz, le milieu de l'intervalle compris entre les branches P et R.

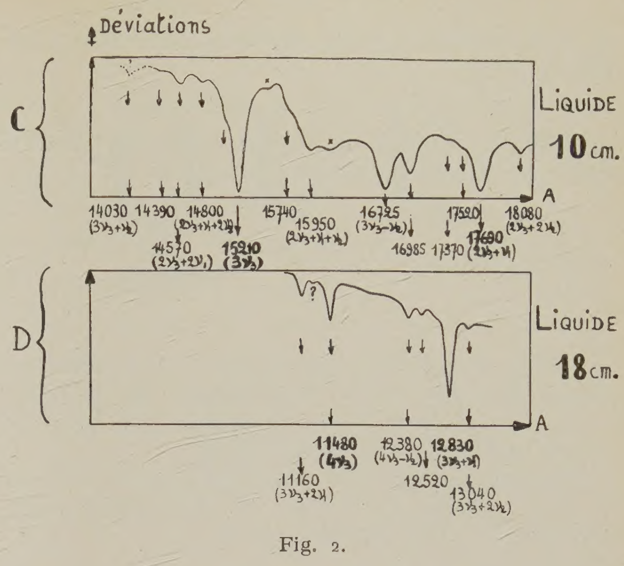


Fig. 2.

Les nombres donnés ont été déterminés sur les enregistrements relatifs au liquide.

Discussion. — *a.* Le nombre des bandes observées est très grand; la plupart d'entre elles proviennent de combinaison entre les fréquences fondamentales. Nous avons donné la classification la plus probable pour la plupart d'entre elles (*voir* le tableau). Certaines bandes faibles n'ont pas été classées, parce qu'elles ne peuvent l'être avec certitude. Les bandes les plus intenses sont les harmoniques $2\nu_3$, $3\nu_3$ et $4\nu_3$ de la fondamentale de 4,50 μ, ainsi que les fréquences de combinaison $2\nu_3 + \nu_1$ et $3\nu_3 + \nu_1$. La somme de $2\nu_1$ et la fondamentale ν_3 correspondent aussi à une absorption intense.

On sait que, d'après la théorie de Dennison [4], toutes les combinaisons et tous les harmoniques sont actifs dans le cas d'une molécule linéaire asymétrique. Le grand nombre de bandes observées entre 1 μ et 2,5 μ est donc un argument en faveur de la structure $N \equiv N = O$, proposée par Plyler et Barker [13].

Signalons que, dans le cas de la molécule symétrique CS^2, l'un de nous a vérifié, conformément à la théorie, que les bandes interdites n'apparaissent pas, même sous des épaisseurs de liquide atteignant 50 cm (travail inédit).

b. Jusqu'à présent, aucun coefficient d'anharmonicité n'avait été calculé pour la molécule N_2O. La suite des fréquences ν_3, $2\nu_3$, $3\nu_3$ et $4\nu_3$ permet de déterminer approximativement ce coefficient dans le cas de la vibration ν_3.

La formule classique

$$G(v) - G(0) = \omega_e v [1 - x_e v]$$

est incapable de vérifier les valeurs expérimentales; par contre, la formule ondulatoire

$$G(v) - G(0) = \omega_e v[1 - x_e(v+1)]$$

est très satisfaisante; la meilleure concordance est obtenue avec

$$x_e = 0{,}0073 \quad \text{et} \quad \omega_e = 2259\ \text{cm}^{-1},$$

qui sont les solutions relatives au 1er et au 3e harmonique; on trouve les valeurs suivantes :

	Observé.	Calculé.
ν_3	2224 cm⁻¹	2226 cm⁻¹
1er harmonique......	4420	–
2e »	6576	6579
3e »	8708	–

A cause du nombre relativement faible des harmoniques observés, et de l'imprécision des mesures, il est impossible de déterminer même le signe du second coefficient d'anharmonicité y_e.

En supposant que G (v) varie linéairement avec v, on peut calculer la chaleur de dissociation moléculaire de N_2O à partir de x_e et w_e

$$D = \frac{\omega_e(1 - 2x_e)}{4x_e} = 76000\ \text{cm}^{-1} = 216{,}5\ \text{Kcal/mol}.$$

Cette valeur est intéressante, parce qu'elle conduit à la chaleur D (N_2) de dissociation de la molécule d'azote.

En effet, la chaleur de formation de N_2O est d'environ 19,5 Kcal/mol, d'après une discussion des meilleures données [6, 9].

D'autre part, la chaleur de dissociation de l'oxygène est de 117,3 Kcal/mol, valeur sûre obtenue à partir de la convergence d'une série [5, 7 et 14] :

De là, il résulte que :

$$N + N + O = N_2O + 216{,}5\ \text{Kcal/mol},$$

$$N_2 + \frac{1}{2}O_2 = N_2O - 19{,}5,$$

$$O = \frac{1}{2}O_2 + 58{,}5.$$

D'où l'on tire

$$D(N_2) = 2N - N_2 = 177{,}5\ \text{Kcal/mol},$$

alors que la valeur de Herzberg et Sponer [8], actuellement admise, est de 169,4 Kcal/mol. L'accord approximatif entre ces deux nombres indique que l'extrapolation linéaire est à peu près correcte dans le cas où nous l'avons employée.

c. L'absence de déplacement des fréquences de vibration dans le passage vapeur-liquide est un phénomène assez rare; il est à rapprocher de l'identité des coefficients d'absorption moléculaire du gaz et du liquide, observée par Vodar [12] dans la bande continue située dans l'ultraviolet aux environs de 2300 Å.

Cependant, l'énergie de vaporisation [2] est normale (3,960 Kcal/mol vers — 90° C); une partie de cette énergie est de l'énergie de rotation (environ RT, soit 0,4 Kcal/mol), le reliquat est de l'énergie intermoléculaire. On voit que celle-ci n'influe pas sur la fréquence des vibrations de la molécule. Cela doit être dû à la faible valeur du moment électrique de N_2O, qui est égal ou inférieur à $0{,}14.10^8\,\mu$ [3]; en effet, les corps fortement polaires comme ClH ont des fréquences de vibration très différentes à l'état liquide et à l'état vapeur [16].

Nous sommes heureux d'exprimer nos vifs remerciements à MM. les Professeurs A. Cotton et E. Darmois pour leur bienveillance à notre égard et pour les moyens qu'ils ont mis à notre disposition pour mener à bien ces recherches. Ce travail a été rendu possible grâce à la Caisse nationale de la Recherche scientifique, et au fonds Arconati-Visconti.

Manuscrit reçu le 26 janvier 1940.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BAHR E. v., *Verh. phys. Ges.*, 2e série, 15, 1913, p. 712.
[2] BLUE R. W. et GIAUQUE W. F., *J. Am. Soc.*, 57, 1935, p. 995.
[3] CZERLINSKY E. Z., *Z. f. Phys.*, 1934, 88, p. 518.
[4] DENNISON D. M., *Rev. Mod. Phys.*, 3, 1931, p. 296.
[5] FRERICHS R., *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 839.
[6] GMELIN, *Handb. anorg. Chem.*, *Azote*, 1936, p. 517.
[7] HERZBERG G., *Naturwiss*, 20, 1932, p. 577.
[8] HERZBERG et SPONER H., *Z. phys. Chem.*, (B) 26. 1934,
[9] KASSEL L. S., *J. Am. Soc.*, 56, 1934, p. 1839.
[10] MECKE R., *Z. f. Phys.*, 64, 1930, p. 177.
[11] MECKE R., *Z. phys. Chem.*, (B) 16, 1932, p. 427.
[12] NICOLLE J., VODAR B. et YEOU TA, *Bull. Soc. Franç. Phys.*, séance du 19 janvier 1940.
[13] PLYLER E. K. et BARKER E. F., *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1827.
[14] SPONER H., *Molekülspektren* (Berlin, J. Springer, p. 249).
[15] STUART H. A. et VOLKMANN H. Z., *Z. phys. Chem.*, (B) 17, 1932, p. 454.
[16] VODAR B., FREYMANN R. et YEOU TA, *J. de Phys.*, 9, 1938, p. 282.
[17] YEOU TA, *Comptes rendus*, 206, 1930, p. 1371.